

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA**



**ESTUDIO DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NIQUEL (II) CON  
8-HIDROXIQUINOLINA Y LOS COMPONENTES DEL PLASMA SANGUÍNEO DE  
BAJO PESO MOLECULAR (OXALATO, CITRATO, FOSFATO Y LACTATO)**

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Isabel Cristina  
Ribeiro Alves para optar al título de  
Licenciado en Química

Caracas, Octubre 2015

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grados, titulado:

**“ESTUDIO DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NIQUEL (II) CON 8-HIDROXIQUINOLINA Y LOS COMPONENTES DEL PLASMA SANGUÍNEO DE BAJO PESO MOLECULAR (OXALATO, CITRATO, FOSFATO Y LACTATO)”.**

Presentado por la Br. Isabel Cristina Ribeiro Alves, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutora)

---

Dr. Vito Lubes R.  
(Tutor)

---

Dra. Marisol Ortega  
(Jurado)

---

Dr. José Daniel Martínez  
(Jurado)

Caracas, Octubre 2015

Nosotros, Dra. Mary Lorena Araujo, profesora e investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y Dr. Vito Lubes, Profesor Investigador Titular del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar.

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**ESTUDIO DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NIQUEL (II) CON  
8-HIDROXIQUINOLINA Y LOS COMPONENTES DEL PLASMA SANGUÍNEO DE  
BAJO PESO MOLECULAR (OXALATO, CITRATO, FOSFATO Y LACTATO)**

que presenta la Br. Isabel Cristina Ribeiro Alves, portadora de la C.I. 17.982.514, para aspirar al título de Licenciada en Química, cumple con los requisitos exigidos por la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV.

---

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor UCV)

---

Dr. Vito R. Lubes

(Tutor USB)

Caracas, Octubre 2015

## Resumen

La investigación llevada a cabo en este trabajo consistió en el estudio de la formación de complejos binarios en solución acuosa (NaCl 1,0M a 25°C), entre el ion  $\text{Ni}^{2+}$  y el ligando 8-hidroxiquinolina mediante medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$ . Adicionalmente, se estudiaron los complejos ternarios del sistema Ni(II)-8-hidroxiquinolina con los componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular: oxalato, lactato, citrato y fosfato, con la finalidad de conocer la especiación de estos sistemas.

El análisis de los datos experimentales de  $emf(H)$  se realizó con el programa computacional de ajuste de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniéndose el  $pK_a$  de los ligandos y las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos en los sistemas binario y ternarios, las cuales se presentan a continuación:

**Tabla a.** Valores de  $pK_a$  obtenidos para los ligandos 8-hidroxiquinolina, oxalato, lactato, citrato y fosfato (NaCl 1,0M a 25°C).

Ligando	$\log \beta_{pr}$				Dispersión $\sigma(Z_c)$
<b>8-hidroxiquinolina</b>	-5,18(2)				0,019
<b>Acido oxálico</b>	-0,87(7)	-4,15(7)			0,043
<b>Ácido láctico</b>	-3,63(1)				0,017
<b>Ácido cítrico</b>	3,18(1)	7,33(1)	12,54(1)		0,01
<b>Ácido fosfórico</b>	-1,89(5)	-8,13(4)	-18,60(7)		0,047
	<b>8-hidroxiquinolina</b>	<b>Acido oxálico</b>	<b>Ácido láctico</b>	<b>Ácido cítrico</b>	<b>Ácido fosfórico</b>
<b><math>pK_{a1}</math></b>	5,18 (2)	0,87(7)	3,63(1)	3,18(1)	1,89(5)
<b><math>pK_{a2}</math></b>	0,87(7)	3,28(14)	-	4,15(2)	6,24(9)
<b><math>pK_{a3}</math></b>	3,28(14)	-	-	5,21(3)	10,48(1)

**Tabla b.** Valor de la constante de estabilidad  $\beta_{pqr}$  obtenida para el sistema binario  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina (NaCl 1,0M a 25°C).

Equilibrio	$\log \beta_{pqr}$
$Ni^{2+} + 2HL \rightleftharpoons NiL_2 + 2H^+$	-2,3(2)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,078

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  ( $\log \beta$ )]

**Tabla c.** Valor de las constantes de estabilidad  $\log \beta_{pqrs}$  obtenidas para los sistemas ternarios  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-L (L= oxalato, lactato, citrato y fosfato) (NaCl 1,0M a 25°C).

Especies	Ni(II)-8HQ- ácido oxálico $\log \beta_{pqrs}$	Ni(II)-8HQ- ácido láctico $\log \beta_{pqrs}$	Ni(II)-8HQ- ácido cítrico $\log \beta_{pqrs}$	Ni(II)-8HQ- ácido fosfórico $\log \beta_{pqrs}$
(-2,1,1,1)		5,93(4)		
(-3,1,1,1)	3,59(5)	1,9(1)	0,91(4)	-4,0(1)
(-4,1,1,1)	-0,14(6)	-1,93(5)	-3,0(1)	-7,63(5)
(-5,1,1,1)			-7,3(1)	
(-6,1,1,1)			-12,4 máx -11,9	
(-5,1,1,2)	1,9(1)			

## **Agradecimientos**

*Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme la oportunidad de tener una vida llena de experiencias enriquecedoras.*

*Le doy gracias a mi mamá, Idalina, por apoyarme en todo momento, por los valores que me ha inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida, a pesar de las dificultades. Le doy gracias a mi papá, José Manuel, quien a pesar de estar por muy poco tiempo en mi vida, fue una pieza fundamental en mi educación y mi formación personal, estoy segura que desde el cielo me cuida.*

*A mis hermanas, Susana y Diana, por ser parte importante en mi vida y darme fortaleza en los momentos más difíciles de mi vida. Ambas son mi ejemplo de desarrollo profesional a seguir.*

*A Juan Carlos, por ser mi compañero, por darme el ánimo y la fortaleza que necesito en cada momento difícil, y sobre todo por su paciencia y amor incondicional. A sus papás Luz Marina y Freddy, por siempre apoyarme en todo con la mejor disposición y cariño.*

*A Milagro y Aura, quienes siempre me han apoyado para cumplir mis metas y han compartido su incondicional amistad conmigo.*

*Le agradezco la confianza, apoyo y dedicación a mis tutores, Mary Lorena Araujo y Vito Lubes, por haber compartido conmigo sus conocimientos y su amistad.*

*A mi prestigiosa, ilustre y acogedora Universidad Central de Venezuela que, a través de sus dedicados profesores me han enseñado el valor del conocimiento y me han formado para el desarrollo profesional.*

## INDICE GENERAL

### Contenido

1. INTRODUCCION.....	11
1.1 Generalidades del níquel.....	11
1.1.1 Importancia biológica de los complejos de níquel .....	13
1.1.2 Química del níquel.....	14
1.2 Química de los ligandos .....	16
1.2.1 La 8-Hidroxiquinolina (HQ) .....	16
1.2.2 Componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular .....	19
1.3 Sistemas binarios .....	31
1.3.1 Sistema $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina.....	31
1.3.2 Sistema $H^+$ - Ni(II)- ácido oxálico .....	32
1.3.3 Sistema $H^+$ - Ni(II)- ácido láctico .....	33
1.3.4 Sistema $H^+$ - Ni(II)- ácido cítrico.....	34
1.3.5 Sistema $H^+$ - Ni(II)- ácido fosfórico.....	35
2. MARCO TEORICO.....	37
2.1 Equilibrio Químico .....	37
2.1 Actividad y coeficientes de actividad .....	40
2.1.1 Medio iónico y escala de actividades.....	45
2.2 Complejos de coordinación y constantes de formación .....	49
3. OBJETIVOS .....	54
3.1 Objetivo general .....	54

3.2	Objetivos específicos.....	54
4.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	55
4.1	Reactivos e instrumentos de medidas .....	55
4.1.1	Reactivos.....	55
4.1.2	Instrumentos de medidas .....	55
4.2	Montaje para medidas de fuerzas electromotrices.....	56
4.3	Preparación de disoluciones.....	56
4.4	Condiciones y equipos utilizados.....	58
4.5	Determinación de los parámetros $E_0$ y $J$ .....	59
4.6	Sistemas $H^+$ - ligando ( $H_nL$ ).....	61
4.7	Sistema $H^+$ - Ni(II)-8-HQ.....	61
4.8	Sistema $H^+$ - Ni(II)-8-HQ- ligandos.....	62
4.9	Tratamiento de datos.....	62
5.	RESULTADOS Y DISCUSION .....	64
5.1	Determinación de los parámetros de $E_0$ y $J$ .....	64
5.2	Determinación de las constantes de acidez de los ligandos .....	66
5.2.1	Sistema $H^+$ -8-Hidroxiquinolina .....	66
5.2.2	Sistema $H^+$ - ácido oxálico ( $H_2L$ ).....	69
5.5.3	Sistema $H^+$ - ácido láctico (HL) .....	72
5.5.4	Sistema $H^+$ - ácido cítrico ( $H_3L$ ) .....	75
5.5.5	Sistema $H^+$ - ácido fosfórico ( $H_3L$ ) .....	78
5.3	Sistema $H^+$ - Ni <sup>+2</sup> - 8-hidroxiquinolina .....	81

5.4	Sistemas $H^+$ - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- L (L = ácidos oxálico, cítrico, láctico y fosfórico) .....	84
5.4.1	Sistema ternario $H^+$ - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido oxálico .....	84
5.4.2	Sistema ternario $H^+$ - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido láctico .....	89
5.2.3	Sistema ternario $H^+$ - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido cítrico .....	94
5.2.4	Sistema ternario $H^+$ - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido fosfórico .....	99
6.	CONCLUSIONES .....	105
7.	BIBLIOGRAFIA.....	107
8.	ANEXOS .....	116
8.1	Símbolos .....	116
8.2	Tablas de datos para la determinación del $pK_a$ del sistema $H^+$ -8HQ en NaCl 1,0 M a 25°C .....	118
8.3	Tablas de datos para la determinación del $pK_a$ del sistema $H^+$ -Oxalato en NaCl 1,0 M a 25°C .....	119
8.4	Tablas de datos para la determinación del $pK_a$ del sistema $H^+$ -Lactato en NaCl 1,0 M a 25°C .....	120
8.5	Tablas de datos para la determinación del $pK_a$ del sistema $H^+$ -Citrato en NaCl 1,0 M a 25°C .....	121
8.6	Tablas de datos para la determinación del $pK_a$ del sistema $H^+$ -Fosfato en NaCl 1,0 M a 25°C .....	123
8.7	Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad del complejo binario del sistema $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en NaCl 1,0 M a 25°C .....	124
8.8	Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad de los complejos ternarios del sistema $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en NaCl 1,0 M a 25°C	127

8.9 Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en NaCl 1,0 M a 25°C 131

8.10 Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en NaCl 1,0 M a 25°C 135

8.11 Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en NaCl 1,0 M a 25°C 138

## 1. INTRODUCCION

### 1.1 Generalidades del níquel

El níquel es un metal de transición de color blanco plata, cuyo símbolo químico es Ni y número atómico 28. Fue descubierto por Alex Frederik Cronstedt en Suecia para el año 1722. <sup>[1]</sup> El níquel es maleable por lo que se puede forjar fácilmente, presenta alta conductividad térmica y eléctrica, cierto ferromagnetismo y es resistente a la corrosión. Está situado en el grupo 10 de la tabla periódica y posee una configuración electrónica de  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ , un punto de fusión de 1455 °C, y un punto de ebullición de 2730 °C, su densidad es de 8,9 g/cm<sup>3</sup> y su masa atómica 58,71 g/mol. A continuación en la **tabla 1**, se puede observar información detallada acerca de algunas propiedades del níquel.

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas del Níquel.<sup>[2]</sup>

Nombre	Níquel
Número atómico	28
Estado de oxidación	2
Electronegatividad	1,8
Radio covalente (Å)	1,21
Radio iónico (Å)	0,78
Radio atómico (Å)	1,24
Configuración electrónica	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2$
Primer potencial de ionización (eV)	7,68
Masa atómica (g/mol)	58,71
Densidad (g/ml)	8,9
Punto de ebullición (°C)	2,730
Punto de fusión (°C)	1,453

La abundancia relativa de este metal de transición en la corteza terrestre es de aproximadamente 0,008%, pero no se encuentra como elemento puro, excepto en los meteoritos, apareciendo aleado con el hierro (formando kamacita y taenita).<sup>[2]</sup> Se supone que en el núcleo de la tierra se encuentra fundido junto con hierro e iridio formando una aleación sumamente resistente.<sup>[3]</sup>

Principalmente lo encontramos en combinación con arsénico, antimonio y azufre. Es utilizado principalmente en aleaciones duras, maleables y resistentes a la corrosión, tipo acero inoxidable (81%), para galvanización de metales o recubrimiento (11%). Además para la fabricación de monedas, catalizadores, instrumental químico, equipos de laboratorio, en pilas termoeléctricas, acumuladores de Ni – Cd y sustancias magnéticas.<sup>[2]</sup> Comercialmente, los depósitos más importantes de níquel están formados por *garnierita*, un silicato de magnesio y níquel de composición variable y ciertas variedades del mineral de hierro *pirrotita* que contiene del 3 al 5% de Ni. En forma compacta el níquel es muy estable al aire y al agua, quizá porque se recubre con una capa de óxido, puesto que en polvo fino es pirofórico. El níquel en hilos arde en oxígeno. Lo disuelven los ácidos diluidos, pero más lentamente que al hierro.<sup>[4]</sup> En su forma metálica es un excelente catalizador; siendo menos eficaces las sales.

En algunos alimentos se pueden encontrar pequeñas cantidades de níquel. El chocolate y las grasas son conocidos por contener altas cantidades. Es conocido que las plantas acumulan níquel y como resultado es considerable la toma de níquel de los vegetales. Los fumadores tienen un alto grado de exposición al níquel a través de sus pulmones. Los humanos pueden estar expuestos al níquel al respirar, beber agua, comer y fumar cigarrillos. En pequeñas cantidades el níquel es esencial, pero cuando es tomado en altas cantidades este puede ser nocivo para la salud humana, trayendo como consecuencia elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata, así como también embolia de pulmonar, fallos respiratorios, asma y bronquitis crónica, reacciones alérgicas y hasta desordenes del corazón.

En cuanto a los efectos ambientales, el níquel es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basuras. Este se puede depositar en el suelo o caer después de reaccionar con las gotas de lluvia. Usualmente lleva un largo periodo de tiempo para que el níquel sea eliminado del aire. La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se absorben por los sedimentos o partículas del suelo y llegan a inmovilizarse. Sin embargo en suelos ácidos, el níquel se une para llegar a ser más móvil y a menudo alcanza el agua subterránea.

### 1.1.1 Importancia biológica de los complejos de níquel

Desde hace muchos años existe un auge en el estudio de la actividad biológica de los complejos de distintos metales de transición, como por ejemplo, el vanadio ha revelado la inhibición de la enzima ATPasa y la estimulación de fosfomutatasas e isomerazas. También se determinó hace algunos años atrás, que es un cofactor requerido para cierto número de haloperoxidasas, regula anomalías de la tiroides, muestra actividad insulinomimética y anticarcinogénica. <sup>[5-7]</sup>

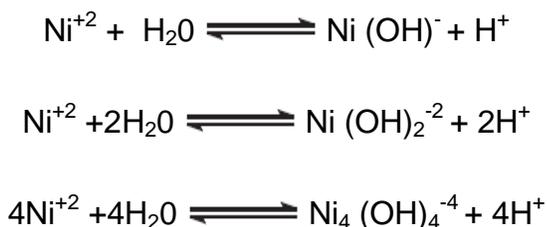
En cuanto a los complejos de  $Ni^{+2}$ , estos pueden actuar como el  $Mg^{+2}$  en las enzimas encargadas de la síntesis y reparación del ácido nucleico. Algunos estudios han demostrado cierta actividad insulinomimética y anticancerígena. Sin embargo los complejos de níquel han sido los menos estudiados en los últimos años, por lo cual se considera de gran importancia analizarlos en los años venideros.

### 1.1.2 Química del níquel

En cuanto a los estados de oxidación del níquel, el más común es el  $\text{Ni}^{2+}$ , pero existen algunos compuestos inestables que presentan estados de oxidación 0 y +1. También se pueden encontrar algunos compuestos de  $\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{4+}$ , pero en muchos de ellos no se sabe si realmente es el átomo del metal o el ligante el que se oxida. El níquel posee cinco isótopos naturales con masas atómicas de 58, 60, 61, 62, 64. También se han identificado siete isótopos radiactivos, con números de masa de 56, 57, 59, 63, 65, 66 y 67.

En los seres vivos tanto plantas, animales y bacterias el níquel se encuentra en trazas siendo de mayor importancia en las plantas, ya que permite el crecimiento; mientras que en animales los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  pueden sustituir al  $\text{Mg}^{2+}$  en la síntesis y reparación de ácido nucleico. <sup>[8]</sup> Se ha demostrado que, el  $\text{Ni}^{2+}$  por sí solo está asociado a cáncer de pulmón al ser inhalado en forma de sales o complejos. <sup>[9]</sup>

El níquel divalente es el que se encuentra en todas sus sales sencillas. Forma un gran número de complejos los cuales incluyen los números de coordinación 4, 5 y 6 y todos los tipos estructurales más importantes; tales como, octaédricos, bipiramidales trigonales, piramidales cuadrados, tetraédricos y cuadrados. En medio acuoso se hidroliza formando especies mono y polinucleares. A continuación, en la **figura 1**, se presentan algunos ejemplos de hidróxidos de níquel.



**Figura 1.** Algunos productos de la hidrólisis del  $\text{Ni}^{+2}$ . <sup>[10]</sup>

El hidróxido de níquel (II),  $\text{Ni(OH)}_2$ , se puede precipitar de soluciones acuosas de sales de  $\text{Ni}^{2+}$  por adición de hidróxido de metales alcalinos, se disuelve rápidamente en ácido y en amoníaco acuoso, debido a la formación de complejos de aminas; además de éste, se pueden formar otros hidroxocomplejos de níquel divalente, tales como los que se encuentran reportados en la **tabla 2**.

**Tabla 2.** Productos de hidrólisis del  $\text{Ni}^{2+}$  (complejos mononucleares) reportados en la bibliografía a 25 °C.

Condiciones	log $\beta_{\text{pqr}}$			Referencia
	$[\text{NiOH}]^+$	$\text{Ni(OH)}_2(\text{ac})$	$[\text{Ni(OH)}_3]^-$	
0,25 M – 1,0 M $\text{NaClO}_4$ / ?	-9,76	-	-	[14]
1,5 M $\text{KNO}_3$ / 20°C	-10,18	-	-	[15]
3,00 M $\text{NaClO}_4$ / 25 °C	-10?	-	-	[16]
3,00 M $\text{KCl}$ / 25 °C	<-10,5	-	-	[17]
I = 0 / 25 °C (medidas de solubilidad)	-	-17,19	-4,22	[18]
$\text{NaCl}$ 1,0 M / 25°C	-9,4(1)	-16,94(4)	-	[19]

La diferencia entre los valores reportados es atribuida al empleo de diferentes escalas de actividades y métodos de medida. En la siguiente tabla se muestran los resultados encontrados en la bibliografía de las hidroxoespecies polinucleares del  $\text{Ni}^{+2}$ .

**Tabla 3.** Productos de hidrólisis del Ni<sup>2+</sup> (complejos polinucleares) reportados en la bibliografía a 25 °C.

log $\beta_{pqr}$			
Medio	Ni <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>	Ni <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4+</sup>	Referencia
3,00 M NaClO <sub>4</sub>	<-9,5	-27,37	[13]
3,00 M NaCl	-9,3	-28,42	[13]
3,00 M NaCl	<-10,5	-28,55	[14]
1,5 M NaClO <sub>4</sub>	-	-27,03	[17]
3,00 M LiClO <sub>4</sub>	-	-27,32	[18]
3,00 M LiClO <sub>4</sub> / 0,1 mol fracción molar en dioxano	-	-27,11	[18]
3,00 M LiClO <sub>4</sub> / 0,2 mol fracción molar en dioxano	-	-27,04	[18]
NaCl 1,0 M / 25 °C		-27,73(3)	[16]

Se observa similitud entre los valores de las constantes reportadas por los diversos autores en las diferentes condiciones de medida.

## 1.2 Química de los ligandos

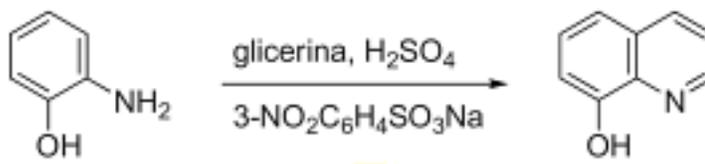
### 1.2.1 La 8-Hidroxiquinolina (HQ)

Es un compuesto orgánico, cuya apariencia es sólido de color blanco a marrón claro, posee un punto de fusión de 72,5 a 74,0 °C. <sup>[19]</sup> En la **tabla 4** se muestran las propiedades fisicoquímicas de la 8-hidroxiquinolina.

**Tabla 4.** Propiedades fisicoquímicas de 8-hidroxiquinolina.

Nombre	8-hidroxiquinolina
Fórmula empírica	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO
Masa Molecular	145,16 g/mol
Punto de fusión	72,5 - 74,0 °C
Punto de ebullición	267 °C
Solubilidad en agua	0,56 g/l
Estado físico	Sólido blanco a marrón

Es un compuesto derivado heterocíclico de la quinoleína por la colocación de un grupo OH en el carbono número 8. Se obtiene comúnmente mediante la síntesis de Skraup, a partir de 2-aminofenol y glicerina en medio ácido, en presencia de 3-aminobencenosulfonato sódico como agente oxidante, tal como se muestra en la **figura 2**.

**Figura 2.** Síntesis de Skraup. Obtención de 8-hidroxiquinolina. <sup>[20]</sup>

El compuesto 8-hidroxiquinolina es un agente quelante bidentado monoprótico, que forma complejos neutros. Reacciona con las bases de Schiff derivadas del salicialdehído, tales como salicialdoxima y salen. En solución neutra, el hidroxilo se encuentra protonado ( $pK_a= 9,89$ ), mientras que el nitrógeno no lo está ( $pK_b= 5,13$ ). Sin embargo, existe un isómero en el que el hidrógeno se transfiere del oxígeno al nitrógeno.

La reacción de la 8-hidroxiquinolina con aluminio (+3) da como resultado  $Alq_3$ , un componente común de los diodos orgánicos emisores de luz. Las variaciones en los sustituyentes en los anillos de quinolina afectan sus propiedades de luminiscencia.

La 8-hidroxiquinolina es un reactivo versátil y forma quelatos con muchos iones metálicos, que tienen fórmula:  $M(C_9H_6NO)_n$  donde  $n$  es la valencia del ion metálico. Normalmente sólo una valencia de un elemento forma quelato estable e insoluble. Tiene una fuerte tendencia a formar oxinatos, como por ejemplo, los formados directamente en disoluciones de zinc y cobre en nitrobenzono-alcohol.

La 8-hidroxiquinolina, se ha utilizado como un fungicida en agricultura y es un conservante en la industria textil, madera, y de papel, posee una capacidad de coordinación potente y buenas propiedades de reconocimiento del metal, lo que significa que es ampliamente utilizado para fines analíticos y de separación, así como para la quelación de metales. <sup>[21]</sup>

Los iones metálicos desempeñan un papel importante en los procesos biológicos. El desequilibrio de metales es la causa principal de muchas enfermedades neurodegenerativas tales como la enfermedad de Alzheimer, enfermedad de Parkinson, y la esclerosis múltiple. La 8-hidroxiquinolina es una molécula pequeña planar con un efecto lipófilo y una capacidad quelatante de esos metales. Como resultado, 8HQ y sus derivados poseen propiedades medicinales tales como antineurodegenerativa, anticancerígenos, antioxidantes, antimicrobianos, anti-inflamatorio, y las actividades antidiabéticas. <sup>[21]</sup>

La **tabla 5** reúne las constantes de acidez de la 8-hidroxiquinolina, reportadas en la bibliografía en términos de  $pK_a$ .

**Tabla 5.** Constante de acidez de la 8-hidroxiquinolina, en términos de  $\log \beta_{\text{por}}$  y  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía en.

	$pK_a$	Referencia
(KCl 3,0 M, 25 °C)	5,47	[22]
	5,479	[23]
	5,48	[24]
(NaCl 0,15 M, 25 °C)	5,0	[25]
(NaCl 0, 50 M, 25 °C)	4,91	[26]

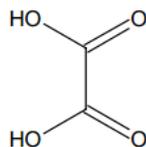
Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  ( $\log \beta$ )]

Los valores reportados muestran correlación entre sí.

## 1.2.2 Componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular

### 1.2.2.1 Acido oxálico

Es un ácido carboxílico de fórmula molecular  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , **figura 3**. De apariencia sólida, blanca y cristalina. Forma complejos solubles en solución acuosa con  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ , y otros menos solubles con metales alcalinotérreos. <sup>[27]</sup>



**Figura 3.** Estructura del ácido oxálico.

En la **tabla 6** se muestran las propiedades fisicoquímicas y características del ácido oxálico.

**Tabla 6.** Propiedades fisicoquímicas y características del ácido oxálico. <sup>[28]</sup>

Nombre	Acido oxálico
Fórmula empírica	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Masa molecular	90,03 g/mol
<i>pK<sub>a</sub></i>	1,46 y 4,40 en medio iónico KCl
Punto de fusión	189 °C
Solubilidad en agua	220 g/l
Densidad	1,9 g/cm <sup>3</sup>
Apariencia	Sólido blanco

El nombre de ácido oxálico deriva del griego oxalis, que significa trébol, puesto que se encuentra naturalmente en esta clase de planta donde fue descubierto por Wiegleb en el año 1776, y posteriormente se encontraron en una amplia gama de vegetales incluidos algunas alimenticias como el ruibarbo o las espinacas. <sup>[29]</sup>

Es muy común encontrar este ligando en los alimentos que se ingieren. Se halla en vegetales, legumbre, frutas, cereales, cerveza de raíz, chocolates, leche de soya, etc. Otra evidencia de su presencia en el metabolismo son los conocidos cálculos renales; producto de la precipitación de calcio y/o magnesio por oxalatos, fosfatos, carbonatos, ácido úrico, cistina. <sup>[30, 31]</sup>

Es el diácido orgánico más simple, de fórmula: HO<sub>2</sub>CCO<sub>2</sub>H, soluble en alcohol y agua (102 g ácido / l de agua a 20 °C); cristaliza en agua en forma dihidratado. <sup>[30, 31]</sup>

La **tabla 7** reúne las constantes de acidez del ácido oxálico reportadas en la bibliografía en diferentes condiciones.

**Tabla 7.** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido oxálico ( $H_2L$ ), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones. <sup>[29, 30]</sup>

Condiciones experimentales	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
NaCl 0,15 M/25°C	-	3,76	[31]
NaCl I = 0 M/25°C	1,275	4,275	[32]
NaCl 0,5 M/25°C	1,16	3,60	[33]
NaCl 1,0 M/25°C	0,89	4,41	[34]
NaCl M/25°C	1,405	5,16	[35]

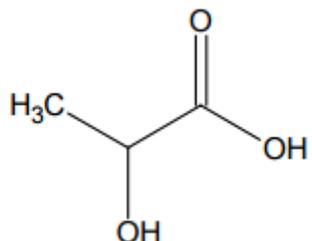
Nota: la bibliografía no reporta los errores de los  $pK_a$  de la tabla

Se observa algunas diferencias importantes entre los valores de los  $pK_a$  reportados, probablemente atribuido a las escalas de actividades diferentes.

### 1.2.2.2 Ácido láctico

Es una molécula monocarboxílica orgánica, producto intermedio del metabolismo en los seres humanos. Si se toma en cuenta que el  $pH$  del organismo humano es fisiológico, el ácido láctico se encuentra en su forma no protonada (lactato). El ácido 2-hidroxi-propanoico es quiral, por lo que se pueden encontrar dos enantiómeros

(isómeros ópticos). Uno es el dextro d-ácido láctico y el otro es el levógiro L-ácido láctico, que es el que tiene importancia biológica. <sup>[36]</sup>



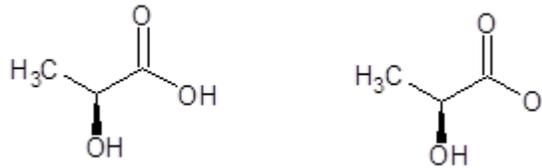
**Figura 4.** Estructura del ácido láctico.

En la **tabla 8** se presentan las propiedades fisicoquímicas del ácido láctico.

**Tabla 8** Propiedades fisicoquímicas del ácido láctico. <sup>[37]</sup>

Nombre	Ácido láctico
Fórmula empírica	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Masa molecular	90,08 g/mol
Valor <i>pH</i> (a 10 g/l H <sub>2</sub> O)(20°C)	2,8
Punto de fusión	18°C
Solubilidad en agua	soluble
Densidad	1,21 g/cm <sup>3</sup>
Apariencia	Líquido incoloro

El ácido láctico es un producto intermedio del metabolismo, principalmente del ciclo de los carbohidratos y deriva principalmente de las células musculares. Es también conocido como ácido 2-hidroxi-propanoico o ácido α-hidroxi-propanoico, puesto que posee un grupo hidroxilo en el carbono alfa al grupo carboxilo. En solución puede perder el protón del carboxilo y convertirse en el ion lactato. La siguiente figura muestra la estructura del ácido láctico y su correspondiente ion. <sup>[29]</sup>



**Figura 5.** Estructuras del ácido láctico y el ion lactato.

El ácido láctico posee dos isómeros ópticos. Uno es el dextrógiro ácido D-(-)-láctico o d-ácido láctico, el otro es el levógiro ácido L-(+)-láctico o l-ácido láctico, que es el que tiene importancia biológica. La mezcla racémica (cantidades idénticas de estos isómeros) se llama d,l-ácido láctico.<sup>[29,38]</sup>

Fue uno de los dos primeros ácidos conocidos, descubierto por Carl Wilhelm Scheele, químico sueco, que trabajaba con leche en polvo entre el año 1770 y 1780.<sup>[29]</sup>

El ácido l-láctico se produce a partir del piruvato a través de la enzima lactato deshidrogenasa (LDH) en procesos de fermentación. El lactato se produce constantemente durante el metabolismo y sobre todo durante el ejercicio, pero no aumenta su concentración hasta que el índice de producción no supere al índice de eliminación de lactato. El índice de eliminación depende de varios factores, como por ejemplo: transportadores monocarboxilatos, concentración de LDH y capacidad oxidativa en los tejidos. La concentración de lactatos en sangre usualmente es de 1 o 2 mmol/L en reposo, pero puede aumentar hasta 20 mmol/L durante un esfuerzo intenso.<sup>[29,38]</sup>

La importancia de la producción de lactato, es regenerar la dinucleótido adenina nicotinamina (NAD<sup>+</sup>) necesaria para la glucólisis y entonces para que continúe la producción de ATP.<sup>[29,38]</sup>

El incremento de lactato producido puede eliminarse de diversas formas: la oxidación a piruvato en las células musculares bien oxigenadas, que es usado directamente para completar el ciclo de Krebs y convertir la glucosa a través del ciclo de Cori. <sup>[29,38]</sup>

El ácido láctico también es producido por glicólisis por medio de degradación de los carbohidratos a ácidos por el proceso de fermentación. <sup>[29,38]</sup>

Durante el ejercicio, las células del cuerpo demandan más energía de la que realmente puede proporcionar. Entonces el cuerpo reacciona adquiriendo energía del azúcar, convirtiendo estas moléculas grandes en otras más pequeñas, llamadas piruvato, de dos formas posibles: una anaeróbica y otra aeróbica. Aeróbicamente, se consigue más energía, pero de forma lenta. Anaeróbicamente, la energía conseguida es menor pero más rápida, y el músculo coge esta energía produciendo desechos, que en teoría son los responsables de las agujetas. <sup>[29,38]</sup>

El ácido láctico es en realidad un combustible, no un producto de desecho. Los músculos lo producen deliberadamente, a partir de la glucosa como se mencionó anteriormente, y lo queman para obtener energía. La razón de que los atletas pueden esforzarse tan fuertemente y durante tanto tiempo es que la práctica hace que sus músculos absorban más eficientemente el ácido láctico. <sup>[29,38]</sup>

Las células musculares convierten la glucosa en glicógeno o ácido láctico. Este es absorbido y utilizado como combustible por las mitocondrias, las fábricas de energía de las células. Las mitocondrias incluso tienen una proteína especial para transportarlo a su interior. El entrenamiento intenso hace una gran diferencia porque puede duplicar

la masa de las mitocondrias y hacer que éstas quemen más ácido láctico y sus músculos puedan trabajar más duramente y durante más tiempo.<sup>[38,39]</sup>

En la **tabla 9** se muestra las constantes de acidez en términos de  $pK_a$ , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.<sup>[29]</sup>

**Tabla 9.** Constantes de acidez, en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido láctico (HL), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.<sup>[40]</sup>

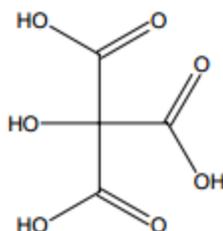
Condiciones experimentales	$pK_a$	Referencia
NaCl 0,1 M/25 °C	3,0	[41]
NaCl 1,0 M/25 °C	3,597	[42]
NaCl 0,15 M/25 °C	3,51	[31]
NaCl 0,60 M/25 °C	3,572	[43]

Nota: la bibliografía no reporta los errores de los  $pK_a$  de la tabla

Se observa diferencias importantes entre los valores de los  $pK_a$  reportados por los diferentes autores.

### 1.2.2.3 Ácido cítrico

Es un ácido orgánico tricarbóxico, presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en las de tipo cítrico como el limón y la naranja; entre otros. Este es un metabolito intermedio en los ácidos tricarbóxicos, proceso realizado por la mayoría de los seres vivos y además es un producto metabólico constituyente del plasma sanguíneo. Su estructura se puede observar en la **figura 6**.<sup>[44]</sup>



**Figura 6.** Estructura del ácido cítrico.

En la **tabla 10** se observan las propiedades fisicoquímicas del ácido cítrico.

**Tabla 10** Propiedades fisicoquímicas del ácido cítrico. <sup>[45]</sup>

Nombre	Ácido cítrico
Fórmula empírica	$C_6H_8O_7$
Masa molecular	192,12 g/mol
Valor pH (a 10 g/l H <sub>2</sub> O)(20°C)	1,7
Punto de fusión	153°C
Punto de ebullición	Descomposición
Solubilidad en agua	1,330 g/l
Densidad	1,665 g/cm <sup>3</sup>
Apariencia	Sólido incoloro

Es una sustancia orgánica producto del metabolismo de la mayoría de los seres vivos. Industrialmente se obtiene por fermentación de distintas materias primas, especialmente la melaza de caña. Es un buen conservante y antioxidante natural que se añade industrialmente como aditivo en el envasado de muchos alimentos como las conservas vegetales enlatadas.<sup>[46,29]</sup>

El ácido cítrico fue descubierto por Jabir Ibn Hayyan, un alquimista islámico en el siglo 8 D.C. En esos tiempos, los eruditos medievales de Europa ya conocían la naturaleza del tipo ácida de los zumos de limón y lima. No fue hasta 1784 cuando Carl Wilhelm Scheele, químico sueco, aisló el ácido cítrico recristalizándolo a partir del jugo de limón usando el proceso de cal-sulfúrico para separar el micelio del caldo que contiene ácido cítrico en el proceso fermentativo. <sup>[46,29]</sup>

En el año 1860, comenzó la producción industrial del ácido cítrico mediante el uso de sales de calcio; sin embargo, este proceso era muy ineficiente puesto que se requerían excesivas toneladas de limones para producir una tonelada de ácido cítrico. Con los años, fueron desarrollándose con éxito procesos de fermentación, en donde se utiliza generalmente cepas del hongo *Aspergillus Níger*, aunque también han sido empleadas ciertas cepas de levaduras. <sup>[46,29]</sup>

La siguiente tabla reúne los valores de las constantes de acidez para el ácido cítrico reportados en la bibliografía en diferentes condiciones. <sup>[29]</sup>

**Tabla 11** Constantes de acidez en términos del  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -ácido cítrico ( $H_3L$ ) en distintas condiciones.

Medio iónico	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Referencia
NaCl 35% / 25 °C	2,79	3,82	-	[48]
NaCl 0,15 M / 37 °C	2,877	4,277		[49]
NaCl 0,15 M / 25 °C	2,92	4,38	5,71	[31]
NaCl 0,15 M / 25 °C	2,867	4,24	-	[50]
NaCl 0,15 M / 37 °C	0,712	4,248		[51]
NaCl 0,10 M / 15 °C	2,91	4,32	5,650	[52]
NaCl 0,6 M / 25 °C	2,769	4,083	5.217	[53]

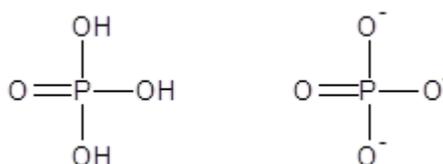
NaCl 0,15 M / 37 °C	2,775	4,187	5,468	[35]
NaCl 0,12 M / 15 °C	2,92	4,32	5,70	[54]

Nota: la bibliografía no reporta los errores de los  $pK_a$  de la tabla

Se observa diferencias importantes entre los valores de los  $pK_a$  reportados por los diferentes autores.

#### 1.2.2.4 Ácido fosfórico

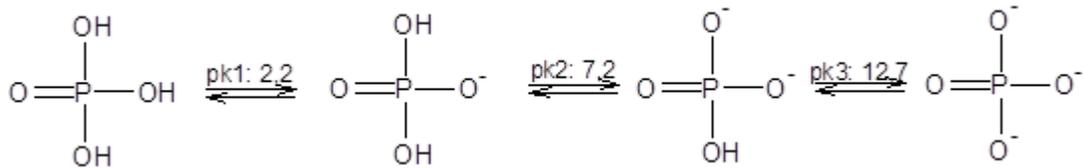
El ácido fosfórico, **figura 7**, es un ácido que constituye la fuente de compuestos de importancia industrial llamados fosfatos. También se le denomina ácido orto fosfórico y ácido de fósforo blanco. En la siguiente figura podemos apreciar la estructura del ácido fosfórico. <sup>[29]</sup>



**Figura 7.** Estructura del ácido fosfórico y el ion fosfato. <sup>[55,29]</sup>

El ácido fosfórico, además de formar parte de numerosos compuestos orgánicos como los ácidos nucleicos, fosfolípidos, azúcares entre otros, también se encuentra en forma libre, aunque en pequeña proporción. La concentración de iones fosfato en el plasma sanguíneo es de unos 2 mili-equivalente/L. <sup>[29]</sup>

El ácido fosfórico tiene tres protones dissociables según el siguiente esquema de reacciones, **figura 8**.



**Figura 8.** Equilibrios ácido-base del ácido fosfórico. <sup>[55,29]</sup>

El ácido fosfórico, en su forma cristalina, es un sólido puro, inodoro, de color blanco. En su forma líquida el ácido fosfórico es transparente, incoloro y viscoso. La presión de vapor depende de la temperatura y la concentración. Existen muchas formas condensadas del ácido fosfórico, como por ejemplo el  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  y  $(\text{HPO}_3)_n$ , aumentando la posibilidad de una concentración en exceso de 100% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . <sup>[55,29]</sup>

En la **tabla 12** se presentan las propiedades fisicoquímicas más resaltantes de ácido fosfórico. <sup>[55]</sup>

**Tabla 12** Propiedades fisicoquímicas del ácido fosfórico.

Nombre	Ácido fosfórico
Fórmula empírica	$\text{H}_3\text{PO}_4$
Masa molecular	98,00 g/mol
Punto de fusión	21°C
Punto de ebullición	158°C

<b>Solubilidad en agua</b>	soluble
<b>Densidad</b>	1,71 g/cm <sup>3</sup>
<b>Apariencia</b>	Líquido incoloro-amarillento

El ion fosfato, es un líquido transparente amarillento. Se obtiene mediante el tratamiento de rocas de fosfato de calcio con ácido sulfúrico, filtrando posteriormente el líquido resultante para extraer el sulfato de calcio. Otro modo de obtención consiste en quemar vapores de fósforo y tratar el óxido resultante con vapor de agua. El ácido es muy útil en el laboratorio debido a su resistencia a la oxidación, a la reducción y a la evaporación.<sup>[56]</sup>

Entre otras aplicaciones, el ácido fosfórico se emplea como ingrediente de bebidas no alcohólicas, como pegamento de prótesis dentales, como catalizador, en metales inoxidables y para fosfatos que se utilizan, como ablandadores de agua, fertilizantes y detergentes.<sup>[56,57]</sup>

En la **tabla 13** se muestra las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.<sup>[40]</sup>

**Tabla 13** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$  - ácido fosfórico ( $H_3L$ ), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.

Condiciones experimentales	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Referencia
NaCl 0,15 M/25 °C	2,42	7,28	-	[31]
NaCl 0,15 M/37 °C	2,0	6,68	11,54	[58]
NaCl 3,00 M/25 °C	1,75	6,19	-	[59]
NaCl 0,5 M/25 °C	1,86	6,48	11,24	[60]
NaCl 0,25 M/25°C	-	6,7	11,71	[61]
NaCl 0,15 M/25 °C	1,2	6,51	11,8	[62]
NaCl 1,00 M/25 °C	1,70	6,36		[63]
NaCl 0,10 M/25 °C	1,843	6,635	11,545	[64]
NaCl 1,00 M/25 °C	-	6,34	-	[65]

Nota: la bibliografía no reporta los errores de los  $pK_a$  de la tabla

Se observa diferencias entre los valores de los  $pK_a$  reportados, atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes.

### 1.3 Sistemas binarios

#### 1.3.1 Sistema $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina

En la **tabla 14** se reúnen los trabajos reportados en la bibliografía del estudio del sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina.

**Tabla 14** Constantes de formación de los complejos del sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina, reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

Condiciones	Ni C <sub>2</sub> log β <sub>pqr</sub>	Referencia
KNO <sub>3</sub> 0,1 M / 25 °C <i>emf</i> (H)	23,05	[66]
NaClO <sub>4</sub> 0,1 M / 25 °C <i>emf</i> (H)	16,86	[67]
NaClO <sub>4</sub> 0,1 M / 25 °C extracción 60% dioxano-agua	21,76	[68]
NaClO <sub>4</sub> 0,1 M / 20 °C en metanol Medidas cinéticas	20,02	[69]
<i>emf</i> (H) extracción 50% dioxano-agua	19,68	[70]
<i>emf</i> (H) extracción 50% dioxano-agua	20,27	[71]
40 °C, <i>emf</i> (H), extracción 50% dioxano-agua	22,0	[72]
NaClO <sub>4</sub> 0,3 M / 20 °C extracción 50% dioxano-agua	20,40	[73]
30 °C, <i>emf</i> (H), extracción 75% dioxano-agua	15,2	[74]
25 °C, <i>emf</i> (H), extracción 50% dioxano-agua	21,38	[75]
25 °C, <i>emf</i> (H), extracción 70% dioxano-agua	22,0	[76]

Se observa la formación de un solo complejo y hay controversia en los valores de las constantes reportadas por algunos autores.

### 1.3.2 Sistema H<sup>+</sup>- Ni(II)- ácido oxálico

En la **tabla 15** se reúnen los trabajos reportados en la bibliografía del estudio del sistema H<sup>+</sup>-Ni(II)-oxálico.

**Tabla 15** Constantes de formación de los complejos del sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido oxálico, reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

Condiciones	$[NiHL]^+$ $\log \beta_{pqr}$	$NiL$ $\log \beta_{pqr}$	$[Ni(OH)L]^-$ $\log \beta_{pqr}$	$[NiL_2]^{2-}$ $\log \beta_{pqr}$	Ref.
NaCl 1,0 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	0,96(2)	3,41(2)	-8,49(6)	-0,78(1)	[77]
NaClO <sub>4</sub> 0,1 M, 20 °C, distribución	-	3,83	-	-	[78]
KNO <sub>3</sub> 2,0 M, 35 °C, <i>emf</i> (H)	-	5,23	-	-	[79]
NaCl 0,5 M, 25°C	-	4,05	-	-	[80]
NaClO <sub>4</sub> 1,00 M, 25°C	-	3,7	-	-	[81]
KNO <sub>3</sub> 0,1 M, 25 °C	-	4,432	-	-	[82]
NaClO <sub>4</sub> 0,1 M, 22 °C	-	3,9(1)	-	-	[83]

Se observa que hay controversia en el modelo de especies, la mayoría de los trabajos reporta un solo complejo.

### 1.3.3 Sistema $H^+$ - Ni(II)- ácido láctico

En la **tabla 16** se reúnen los trabajos reportados en la bibliografía del estudio del sistema  $H^+$ -Ni(II)-oxálico.

**Tabla 16** Constantes de formación de los complejos del sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido láctico, reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

Condiciones	$[NiL(OH)_2]^-$ $\log \beta_{pqr}$	$[NiL]^+$ $\log \beta_{pqr}$	$[NiL_2]^{2-}$ $\log \beta_{pqr}$	Ref.
NaClO <sub>4</sub> 2,0 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	-	1,71	2,84	[84]
NaClO <sub>4</sub> 2,0 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	-	1,57	2,94	[85]
NaClO <sub>4</sub> 1,0 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	-	1,59	6,67	[86]
NaCl 1,0 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	-11,68(5)	5,51(5)	-	[87]

Se observa que hay coincidencia en el modelo de especies y las constantes de formación están el mismo orden de magnitud.

#### 1.3.4 Sistema $H^+$ - Ni(II)- ácido cítrico

En la **tabla 17** se reúnen los trabajos reportados en la bibliografía del estudio del sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido cítrico.

**Tabla 17** Constantes de formación de los complejos del sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido cítrico, reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

Condiciones	$[NiL]^-$	$[NiL_2]^{4-}$	$[Ni(HL)L]^{3-}$	Ref.
	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	
NaCl 1,0 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	5,9(1)	4,22(6)	13,06(6)	[87]
KNO <sub>3</sub> 0,1 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	4,536	-	-	[82]
KNO <sub>3</sub> 0,70 M / ¿? °C	-	-	12,9	[88]
KNO <sub>3</sub> 0,1 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	5,30	-	-	[89]
NaNO <sub>3</sub> 0,50 M / ¿? °C	4,25	-	-	[90]
KCl 0,1 M, 25 °C / <i>emf</i> (H)	5,51	2,33		[91]
NaClO <sub>4</sub> 0,1 M, 20 °C / <i>emf</i> (H)	5,40	-	-	[92]
I = 0,15 M, 25 °C / <i>emf</i> (H)	5,11	-	-	[93]
I = 0,15 M, 33 °C / <i>emf</i> (H)	5,10	-	-	[94]
KNO <sub>3</sub> 2,0 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	4,99	-	-	[95]

Se observa que hay controversia en el modelo de especies, las especies coincidentes de algunos de los trabajos, muestran las constantes de formación con el mismo orden de magnitud.

### 1.3.5 Sistema $H^+$ - Ni(II)- ácido fosfórico

En la **tabla 18** se reúnen los trabajos reportados en la bibliografía del estudio del sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido fosfórico.

**Tabla 18** Constantes de formación de los complejos del sistema  $H^+$ -Ni(II)-ácido fosfórico, reportados en la bibliografía en diferentes condiciones.

Condiciones	$[NiH_2L]^+$ $\log \beta_{pqr}$	NiHL $\log \beta_{pqr}$	$[NiL]^-$ $\log \beta_{pqr}$	Ref.
NaCl 1,0 M / 25 °C, <i>emf</i> (H)	11,34(9)	3,21(7)	2,1(1)	[87]
NaClO <sub>4</sub> 0,10 M / 25 °C	-	-	2,11	[96]
KNO <sub>3</sub> 0,10 M / 15°C	-	-	2,00	[97]
NaNO <sub>3</sub> 0,10 M / 25°C	-	-	2,08	[98]

Se observa que hay controversia en el modelo de especies, las especies coincidentes de algunos de los trabajos, muestran las constantes de formación con el mismo orden de magnitud.

## 2. MARCO TEORICO

### 2.1 Equilibrio Químico

Desde el universo hasta sistemas desconocidos, ya sean desde un nivel macroscópico o microscópico existe el equilibrio químico. Pues cualquier sistema tenderá a la búsqueda de la estabilidad con la finalidad de poder seguir evolucionado y no desaparecer, esto es lo interesante de la formación de nuevos compuestos y su equilibrio que dependiendo de características propias de ellos, además del medio en el que se encuentren y condiciones externas e internas formaran especies durante y después del equilibrio. <sup>[99]</sup>

Para una reacción química general donde los reactivos A y B se transforman en los productos C y D, la cual está descrita por la ecuación (1) siempre generará una velocidad de reacción, esto es la tasa respecto al tiempo con la cual una cantidad determinada de los reactivos se consumen, o bien que los productos se forman. <sup>[99-100]</sup>



Es de notar que si las condiciones lo permiten, al aumentar la cantidad de C y D en el sistema pasado un tiempo debido a que se están produciendo, con el consecuente consumo de A y B, aumenta la posibilidad de que se genere la reacción inversa descrita en la ecuación (2). <sup>[99-100]</sup>



Este proceso puede continuar hasta que se igualan las velocidades de ambas reacciones, en cuyo caso existe lo que se conoce como equilibrio químico, el cual es una situación de equilibrio dinámico donde, si tomamos como referencia la reacción (1), los reactivos A y B se consumen a la misma velocidad que los productos C y D reaccionan para formar nuevamente A y B. Lo que generará una ecuación de la forma:



Con lo cual se quiere decir que el equilibrio químico ha sido alcanzado para este sistema. Termodinámicamente un equilibrio químico puede expresarse en base a un tratamiento analítico basado en las ecuaciones de estado correspondientes.

La condición de equilibrio químico para este sistema consiste en que la sumatoria de los potenciales químicos ( $\mu_{i,eq}$ ) para el sistema sea igual a cero <sup>[101]</sup> a temperatura y presión constante.

$$\sum_i \nu_i \mu_{i,eq} = 0 \quad (3)$$

Donde  $\mu_{i,eq}$  es el valor del potencial químico en la condición de equilibrio para la especie  $i$ . Con el objeto de obtener una expresión adecuada para  $\mu_i$ , se escoge un estado normal para cada especie  $i$  y se define la actividad  $a_i$  de la especie  $i$  en la mezcla de reacción según la ecuación (4). <sup>[101]</sup>

$$a_i \equiv e^{\frac{(\mu_i - \mu_i^o)}{RT}} \quad (4)$$

Donde  $\mu_i$  es el potencial químico de  $i$  en la mezcla reactiva,  $\mu_i^o$  es su potencial químico normal,  $R$  es la constante universal de gases y  $T$  es la temperatura expresada en Kelvin. Tomando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación (5), se tiene. <sup>[101]</sup>

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación (3) en (5) para la condición de equilibrio se tendrá:

$$\sum_i \nu_i \mu_{i,\text{eq}} = \sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \sum_i \nu_i \ln a_{i,\text{eq}} = 0 \quad (6)$$

Sabiendo que por definición <sup>[101]</sup>

$$\Delta G^o \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^o \quad (7)$$

Se puede escribir nuevamente la ecuación (7) de la forma:

$$\Delta G^o + RT \ln \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i} = 0 \quad (8)$$

Definiendo el argumento del logaritmo natural como  $K^o$  y sustituyendo nuevamente en (8) se tiene:

$$K^o = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \quad (9)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K^o \quad (10)$$

Donde  $K^o$  es la llamada constante de equilibrio normal, constante de equilibrio de actividades o sencillamente la constante de equilibrio. Los estados normales siempre se eligen de forma que  $\mu_i^o$  dependa como máximo de la temperatura y la presión. Por tanto,  $\Delta G^o$  depende únicamente de la temperatura, la presión y la constante de equilibrio. Esta constante a su vez depende únicamente de la temperatura y la presión,

lo cual se deduce de la expresión (10), de forma que la constante no depende de las fracciones molares de los reactivos y lo que es más significativo, para una temperatura y presión constantes, el valor de  $K^o$  será también constante. Para determinar el valor de la constante, se deben expresar las actividades en función de términos de magnitudes medibles experimentalmente. <sup>[101]</sup>

## 2.1 Actividad y coeficientes de actividad

La actividad de una sustancia es una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad. <sup>[102]</sup>

La actividad,  $a$ , está relacionada con la concentración,  $c$ , mediante el coeficiente de actividad,  $\gamma$ , como se muestra en la ecuación (11). <sup>[103]</sup>

$$a = \gamma \cdot c \quad (11)$$

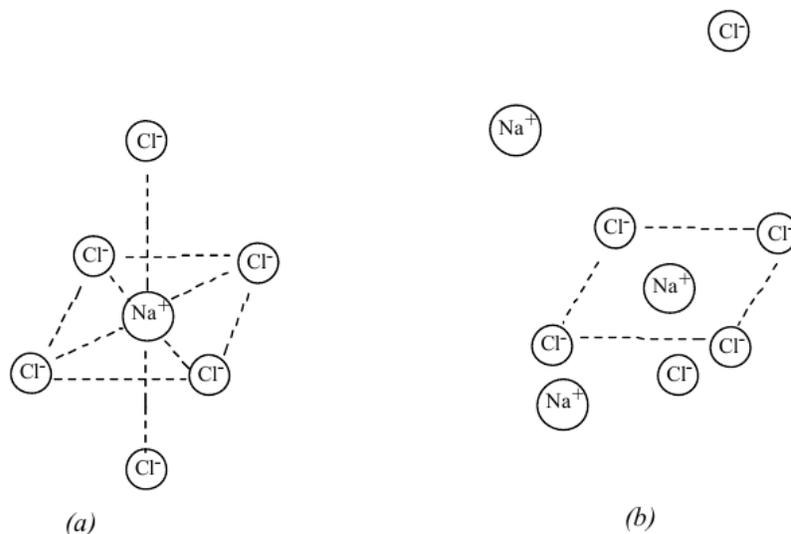
El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal que depende del radio y la carga del ion, de la temperatura de la disolución y la concentración del electrolito. <sup>[103]</sup> En soluciones muy diluidas, donde la fuerza iónica ( $I$ ) es mínima, esa capacidad se vuelve constante y el coeficiente de actividad tiende al valor de la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (lo mismo que las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración). Sin embargo, conforme aumenta la fuerza iónica, el ion pierde parte de su eficacia y disminuye su coeficiente de actividad. <sup>[104]</sup> En soluciones poco concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende sólo de la fuerza iónica, pero para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion se desvía de la unidad a medida que aumenta su carga.

En 1923 P. Debye y H. Hückel aplicaron el modelo de atmósfera iónica para desarrollar una expresión teórica que permite el cálculo de los coeficientes de actividad de iones a partir de su carga y tamaño promedio, basándose en que las interacciones existentes en ese medio son de tipo electrostática.<sup>[105]</sup> Debido a que  $\gamma$  disminuye y aumenta con respecto a 1, producto de la solvatación de los iones que produce una disminución de la cantidad de disolvente libre y por lo tanto un aumento de la concentración efectiva del electrolito, se emplea una ecuación para solventar esta problemática denominada la ecuación extendida de Debye- Hückel, <sup>[105]</sup> también, conocido como el modelo de la teoría de la asociación iónica. Sin embargo existe una ecuación que arroja resultados más cercanos a los obtenidos experimentalmente como lo es la ecuación de Davies y no es necesario conocer parámetros del tamaño iónico.<sup>[106]</sup>

En la práctica, no es posible determinar los coeficientes de actividad de un solo ion, porque todos los métodos experimentales sólo dan un coeficiente de actividad promedio de los iones con carga positiva o negativa en solución. En otras palabras, en presencia de contra iones de carga opuesta y moléculas de disolvente, es imposible medir las propiedades de los iones individuales, que necesariamente existen.

En soluciones poco concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende sólo de la fuerza iónica. Para una fuerza iónica dada, en un ión se desvía de la unidad a medida que aumenta su carga al igual que el de una molécula sin carga siendo independiente de la fuerza iónica de la solución. En cambio para una fuerza iónica dada, los coeficientes de actividad de los iones con la misma carga tienden a ser iguales. Las pequeñas variaciones que se presenten se pueden correlacionar con el diámetro efectivo de los iones hidratados. El  $\gamma$  de un cierto ion describe su comportamiento efectivo en todos los equilibrios en los que participa.

De acuerdo a un tratamiento matemático, sobre el problema de las conductividades de los electrolitos fuertes, Debye y Hückel plantearon que, el decrecimiento de la conductividad molar de un electrolito fuerte es atribuido a la interferencia mutua de los iones, que se hace más importante cuando aumenta la concentración. Debido a las fuertes fuerzas atractivas entre iones de signos opuestos, el ordenamiento de los iones no es completamente aleatorio. En los alrededores inmediatos de cualquier catión, existen más aniones, mientras que para un anión hay más cationes que aniones. Supongamos la distribución de los iones cloruro alrededor de un catión de sodio, como se observa en la siguiente **figura 9**. Como puede verse cada catión sodio está rodeado de seis aniones cloruro en un entramado regular en el cristal de cloruro de sodio. Cuando el cloruro de sodio se disuelve en agua, este ordenamiento es todavía conservado aunque en menor extensión. Los iones están mucho más alejados que en el sólido; las atracciones eléctricas son en este caso menores y los movimientos térmicos son causa de irregularidad.



**Figura 9.** Distribución de los iones cloruro alrededor de un catión de sodio (a) en el cristal (b) en una disolución de cloruro de sodio. <sup>[107]</sup>

El pequeño ordenamiento que existe, es suficiente para ejercer un importante efecto en la conductividad de la disolución. El camino por el que esta distribución de iones afecta la conductividad es brevemente el siguiente. Si aplicamos un potencial eléctrico, los cationes se moverán hacia el electrodo negativo y arrastrarán a los aniones que los rodean. Cuanto más concentrada sea la disolución, más cerca estarán los aniones del catión considerado, y mayor será el arrastre. La atmósfera iónica alrededor del ión en movimiento no es simétrica; la densidad de carga es mayor en la parte delantera, lo que retrasará el movimiento del ión. Esta influencia sobre la velocidad de un ión se llama efecto de relajación o asimetría.<sup>[107]</sup>

Un segundo factor que retrasa el movimiento de un ión en disolución es la tendencia del potencial aplicado a mover la propia esfera iónica. Esto puede a su vez arrastrar a las moléculas de disolvente dadas las fuerzas atractivas entre los iones y las moléculas de disolvente. Como resultado el ion central de la atmósfera iónica debe moverse contra corriente, lo que es una causa un adicional de retraso.<sup>[107]</sup>

La ley Límite de Debye-Hückel es una teoría con la cual pueden calcularse las actividades y coeficientes de actividad, pudiéndose explicar las desviaciones de disoluciones iónicas del comportamiento ideal. Esta Ley Límite idealiza el comportamiento de los iones suponiendo, entre otras cosas, que los iones se comportan como masas puntuales, no deformables y sin tamaño, y que las interacciones ion-ion e ion-disolvente son únicamente electrostáticas de largo alcance, despreciando otras fuerzas como las de Van der Waals, ion-dipolo, etc. La ley límite de Debye-Hückel suele escribirse, para una sola especie iónica, de la siguiente forma:

$$-\log \gamma_i = A z_i^2 \bar{\mu} \quad (12)$$

Siendo  $\gamma_i$  el coeficiente de actividad del ion,  $z_i$  su carga y  $\mu$  la fuerza iónica de la disolución. El parámetro A es un conjunto de constantes reunidas que incluye la temperatura y la constante dieléctrica del disolvente; para el agua, a 25°C, la constante A vale 0.512.

Al comparar los valores de coeficientes de actividad calculados por la ley de Debye-Hückel con los obtenidos experimentalmente se encuentra que el ajuste es bueno para fuerzas iónicas bajas, pero hay desviaciones considerables al aumentar la fuerza iónica, desviaciones que son mayores al aumentar la carga de los iones; es estos casos, los valores calculados son considerablemente inferiores a los experimentales. Los límites de aplicabilidad son aproximadamente los siguientes: <sup>[108]</sup> iones monovalentes  $\mu < 0.05$ , iones divalentes  $\mu < 0.01$ , iones trivalentes  $\mu < 0.005$ .

Los límites de la ley de Debye-Hückel derivan de los supuestos utilizados en su cálculo. Intentando una mayor aproximación a los hechos experimentales, los autores propusieron una ley ampliada en la que, fundamentalmente, ya no se consideran los iones como masas puntuales, sino que se tiene en cuenta su tamaño efectivo, considerando la esfera de agua de hidratación y la modificación que sufre la constante dieléctrica del agua en las proximidades de los iones. <sup>[108]</sup> Esta ley ampliada tiene la expresión:

$$-\log \gamma_i = 0.512 z_i^2 \frac{\bar{\mu}}{1 + Ba \bar{\mu}} \quad (13)$$

B es función de la constante dieléctrica y de la temperatura; para agua (suponiendo la constante dieléctrica del agua pura) a 25°C vale 0.328; el parámetro a es un número ajustable, expresado en unidades Angstrom, que corresponde al tamaño efectivo del ion solvatado (hidratado en el caso del agua).

Esta ampliación de la ley de Debye-Hückel permite un mayor ajuste entre los

valores calculados y experimentales, pero tampoco se cumple a valores altos de fuerza iónica. Se han propuesto otras modificaciones de la ley de Debye-Hückel con el intento de aproximar más teoría y experimentación; en la mayoría de los casos se incluyen parámetros empíricos de corrección para hacer coincidir valores teóricos y experimentales. Quizá la más conocida de estas modificaciones es la ecuación de Davies, (14).

$$-\log \gamma_i = 0.512 z_i^2 \frac{\bar{\mu}}{1+B \bar{\mu}} - 0.2\mu \quad (14)$$

El término  $0.2\mu$  intenta corregir las desviaciones de la ley de Debye-Hückel producidas por la formación de pares iónicos, la polarización de los iones, la falta de uniformidad de la constante dieléctrica del disolvente, etc. <sup>[108]</sup>

### 2.1.1 Medio iónico y escala de actividades

Aproximadamente en 1857, Rudolph Clausius postuló que en una solución existía un pequeño número de iones producidos por las colisiones azarosas de las moléculas. Puesto que en una solución, como en los gases, las partículas se mueven a muy diferentes velocidades, era posible que algunas tuvieran suficiente energía como para romper las moléculas del compuesto en una colisión. Según Johann Wilhelm Hittorf las partículas resultantes de estas colisiones transportaban la carga eléctrica en las soluciones, y eran los iones de Faraday. <sup>[109]</sup>

Arrhenius proponía que al disolver el cloruro de potasio en agua, los iones cloro y potasio se formaban sin necesidad de corriente eléctrica. Para entonces, la idea que prevalecía al respecto entre los químicos era la de Faraday: los iones se producen por el paso de la corriente eléctrica a través del electrolito; precisamente la palabra electrolito significa "destruido por la electricidad". <sup>[109]</sup> Arrhenius trabajó además con

soluciones muy diluidas (del orden de  $5 \times 10^{-4}$  equivalentes/litro), de manera que pudo llegar a conclusiones muy originales (aunque no totalmente fundamentadas). Por ejemplo:

- 1) Para soluciones muy diluidas, la conductividad específica de una solución salina es aproximadamente proporcional a su concentración en idénticas condiciones.
- 2) La conductividad de una solución diluida de dos o más sales es igual a la suma de las conductividades que tendrían las soluciones de cada sal a la misma concentración.
- 3) La conductividad de una solución es igual a la suma de las conductividades de soluto y solvente. Si se observan estas leyes esto se debe a que hay acción química entre soluto y solvente.
- 4) La resistencia eléctrica aumenta con el peso molecular del solvente.

Esta última conclusión se considera incorrecta: la resistencia eléctrica aumenta con la constante dieléctrica del soluto (no con el peso molecular). Sin embargo, para las sustancias que Arrhenius empleó (agua, alcoholes, éteres), la constante dieléctrica aumenta con la masa molar.

Un electrólito es cualquier sustancia que tiene la propiedad de conducir la corriente eléctrica, al disociarse espontáneamente. El proceso de disociación (que no debe confundirse con ionización, proceso que ocurre en estado gaseoso a altas temperaturas) es un fenómeno de transformación química en el seno de la solución, mediante la cual la sustancia se descompone generalmente en dos especies constitutivas llamadas iones por la fusión o disolución de cristales en disolventes

polares.<sup>[109]</sup> Existe una clasificación de los electrolitos de acuerdo a su interacción en el equilibrio (electrolito débil, fuerte y líquidos iónicos), tomando en cuenta su naturaleza química (inorgánicos, oligoelectrolitos y poliméricos).

En las disoluciones electrolíticas es difícil definir los conceptos de actividad y coeficientes de actividad a diferencia de las no electrolíticas. Esto debido al principio de neutralidad eléctrica, puesto que, además de la especie a estudiar existen en la disolución iones tanto positivos como negativos y no se puede variar uno sin que automáticamente varíe el otro, por lo que es muy complicado medir las actividades individuales de los iones. En la actualidad existen una gran variedad de métodos para determinar los coeficientes de actividad individuales para cada ión en una solución electrolítica.<sup>[110]</sup>

Los electrolitos son empleados en estudios de equilibrios en solución, con el uso del método del medio iónico, es decir, en lugar de usar agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte (como por ejemplo KCl 3,0 M) y mantener la concentración de las especies reaccionantes y productos mucho más baja que la de los iones del medio, entonces es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc.<sup>[111]</sup>

Aunque parezca incorrecto, esto es tan válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. La escala de actividades del medio iónico se define considerando que los coeficientes de actividad se acercan a la unidad, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente, es decir, el medio iónico puro. Experimentalmente, se ha demostrado que los coeficientes de actividad permanecen constantes e iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, siempre que las concentraciones de los reactivos y

productos se mantengan a un nivel inferior a un 20% de la concentración de los iones del medio. <sup>[111]</sup>

En consecuencia, en la Ley de acción de masas (LAM) el producto de los coeficientes de actividad serán  $\Phi_{pqr} = 1$  y análogamente al caso clásico de agua como disolvente, las constantes de estabilidad ( $\beta_{pqr}$ ) pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico elegido, por ejemplo, KCl 3,0 M y por tanto, la concentración en equilibrio de un determinado complejo (p, q, r) viene dada por ejemplo por la expresión (15). <sup>[110]</sup>

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad (15)$$

Donde  $h$ ,  $b$  y  $c$  son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B y C involucrados en la reacción (6).



De la cual se cumple la LAM, según la ecuación (17).

$$c_{pqr} = \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad (17)$$

## 2.2 Complejos de coordinación y constantes de formación

Los colores que se relacionan con la química son informativos y proporcionan percepciones de la estructura y enlaces de la materia. Un grupo importante de compuestos coloridos lo constituyen los de los metales de transición.

Los iones metálicos pueden funcionar como ácidos de Lewis y formar enlaces covalentes con diversas moléculas e iones que actúan como bases de Lewis, existen muchos ejemplos de compuestos producto de esta clase de interacciones, como el  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  y el  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , la hemoglobina, un importante compuesto de hierro que confiere a la sangre su capacidad para transportar oxígeno. Los compuestos metálicos de este tipo se llaman compuestos de coordinación y los metales de transición forman compuestos de coordinación con facilidad. <sup>[112]</sup>

Un complejo de coordinación, contiene un ion metálico central unido a un grupo de moléculas o iones que lo rodean que se conocen como agentes acomplejantes o ligandos. Si el complejo tiene una carga eléctrica neta, se le designa en general como un ion complejo. <sup>[112]</sup> Los ligandos pueden ser monodentados, éstos poseen un solo átomo donador y pueden ocupar un solo sitio de una esfera de coordinación; existen otros ligandos que tienen dos o más átomos donadores y se pueden coordinar simultáneamente a un ion metálico, por lo que ocupan dos o más sitios de coordinación, a los que se les llama ligandos polidentados y también se conocen como agentes quelantes.

La quelatación es la habilidad de un compuesto químico para formar una estructura en anillo con un ion metálico resultando en un compuesto con propiedades químicas diferentes a las del metal original. (El quelante impide que el metal siga sus reacciones químicas normales). Los iones metálicos existen en solución en una forma altamente hidratada; esto es rodeados por moléculas de agua, al reemplazo de estas

moléculas de agua por una molécula de un agente quelante formando una estructura compleja en anillo se le llama quelatación. Se puede formar solo un anillo o se pueden formar varios anillos dependiendo del número de coordinación del metal. El número de coordinación corresponde al número de sitios del ligando que pueden formar uniones de coordinación. <sup>[112]</sup>

La formación de un quelato o un complejo de coordinación, es una reacción de equilibrio, por ejemplo la reacción (18), que puede ser desplazada a la derecha o a la izquierda.



La constante de formación para esta reacción se describe en la ecuación (19), considerando los valores de concentraciones para la escala de actividades utilizada.

$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{H}_p\text{B}_q\text{C}_r^{p+q-r}]}{[\text{H}^+]^p \cdot [\text{B}^+]^q \cdot [\text{C}^-]^r} \quad (19)$$

Como la reacción es reversible, la remoción del metal libre la desplazará a la izquierda. De la misma manera, la remoción del quelato por precipitación o cualquier otro medio la desplazará a la derecha. <sup>[113]</sup>

Las constantes de estabilidad son la clave para la comprensión de los equilibrios en disolución. Ellas son por lo tanto fundamentales en la química industrial, en estudios medioambientales, en la química medicinal y analítica, la oceanografía y en general en la enseñanza de la química.

Las constantes de formación de complejos en solución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad

termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares.

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva*  $K_i$ . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes. <sup>[113]</sup>

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*,  $\beta$ , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos,  $\beta_1 = K_1$  y  $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ ; en general, se tendrá que  $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ . <sup>[113]</sup>

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación (10). <sup>[114]</sup>

$$\Delta G = -R T \ln \beta \quad (10)$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación (20), la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los

cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (20)$$

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes, irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes, lo que implica un mayor desorden en el sistema. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable. Como se mencionó más arriba, los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.<sup>[114]</sup>

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.<sup>[114]</sup>

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio,

tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado. <sup>[114]</sup>

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo general

Estudiar el sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina con cada uno de los ligandos del plasma sanguíneo de bajo peso molecular (L=oxalato, citrato, fosfato y lactato), mediante el uso de medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 1,0 M a 25 °C.

#### 3.2 Objetivos específicos

1. Determinar mediante medidas potenciométricas las constantes de acidez a 25 °C, en medio iónico NaCl 1 M, de los ligandos del plasma sanguíneo (L= oxalato, citrato, fosfato y lactato).
2. Determinar mediante medidas potenciométricas las constantes de formación a 25 °C, en medio iónico NaCl 1 M, de los complejos ternarios  $Ni^{+2}$ -8-hidroxiquinolina y los ligandos (L=oxalato, citrato, fosfato y lactato).

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 Reactivos e instrumentos de medidas

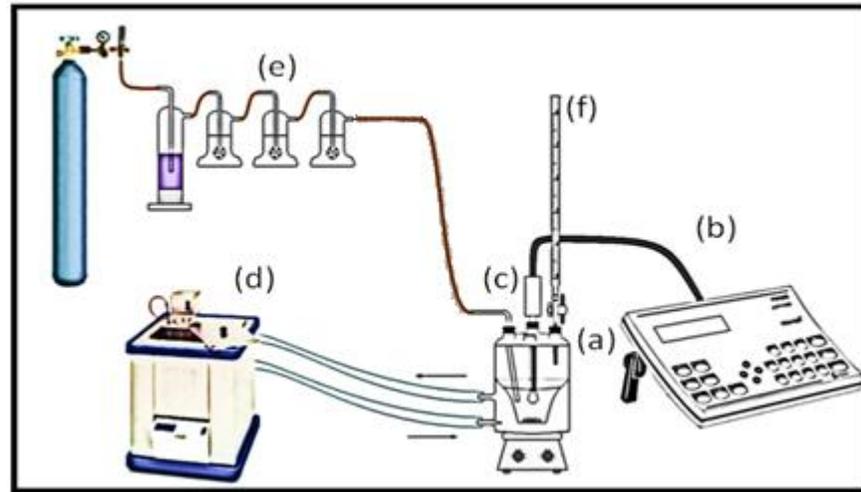
#### 4.1.1 Reactivos

- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck p.a)
- Cloruro de sodio,  $\text{NaCl}$
- Ampollas de  $\text{HCl}$  y  $\text{NaOH}$  0.1000 M Titrisol (Merck p.a)
- Nitrógeno molecular libre de  $\text{CO}_2$
- Agua tridestilada
- 8-hidroxiquinolina (Merk p.a.)
- Biftalato de potasio
- Oxalato de sódio, BDH AnalaR. p.a
- Citrato de sodio  $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Scharlau. p.a
- Fosfato de sodio monobásico. Riedel
- Lactato de sodio 50 %. Scharlau.
- Fenolftaleina

#### 4.1.2 Instrumentos de medidas

- Termostato RMG Lauda Brinkman
- pH metro Thermo Orion 420A+
- Electrodo de vidrio con referencia interna
- Vaso de titulación Metrohm con tapa de 5 bocas y chaqueta termostatizable
- Agitador magnético, Velp
- Material de vidrio clase A
- Balanza analítica Mettler

## 4.2 Montaje para medidas de fuerzas electromotrices



**Figura 10.** Esquema del sistema de medidas de  $emf(H)$ .

- (a) vaso de reacción (100mL) Metrohm EA 876-20
- (b) pH-metro
- (c) pila
- (d) termostato de agua
- (e) frascos lavadores, paso de gas  $N_2$
- (f) bureta

## 4.3 Preparación de disoluciones

- La solución de NaOH (0,1001 M) se preparó utilizando una ampolla de 100,00 mM titrisol Merck, NaCl (1,0 M) por pesada y agua tridestilada previamente hervida a fin de mantener la solución libre de  $O_2$  y  $CO_2$ , aforando a 1L. Esta solución se estandarizó con biftalato de potasio.

Fue preparada una segunda solución de NaOH (0,0988 M), ya que la primera se agotó antes de culminar los experimentos. Para preparar esta solución se utilizó 50,00 Mm titrasol Merck, NaCl (1,0 M) por pesada y agua tridestilada previamente hervida a fin de mantener la solución libre de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, aforando a 0,5 L. Esta solución se estandarizó con biftalato de potasio.

- La solución de HCl (0,0999 M) se preparó utilizando una ampolla de 100,00 Mm titrasol Merck, NaCl (1,0 M) por pesada y agua tridestilada previamente hervida, a fin de mantener la solución libre de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, aforando a 1,0 L. Esta solución fue estandarizada con la solución previa de NaOH.
- La solución de Ni(II) (24 mM) fue preparada por pesada de la sal NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O y NaCl (1,0 M) igualmente por pesada y luego se agregó una alícuota de 5mL de HCl (1,0M), se aforó a 500 ml y luego se estandarizó con EDTA y rojo de bromopyrogallol como indicador.
- La solución de 8-hidroxiquinolina (62,6 mM) se preparó a partir del reactivo seco por pesada, NaCl (1,0 M) por pesada, una alícuota de 12,5 ml de HCl (1,0M) y se aforó a 200 ml con agua tridestilada previamente hervida, a fin de mantener la solución libre de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.
- La solución de los ligandos secundarios (oxalato, citrato y fosfato) se prepararon a partir de sus sales por pesada, NaCl (1,0 M) por pesada y se aforaron a 200 ml con agua tridestilada previamente hervida, a fin de mantener la solución libre de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.
- La solución del ligando secundario lactato se preparó tomando una alícuota de 2,36 ml de lactato, añadiendo NaCl (1,0 M) por pesada y aforando a 200 ml con

agua tridestilada previamente hervida, a fin de mantener la solución libre de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

#### 4.4 Condiciones y equipos utilizados

- Todos los experimentos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno, con el fin de evitar la presencia de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.
- El vaso de reacción empleado, tiene una doble pared, por donde circula agua a 25 °C, a fin de termostatar el contenido del reactor. Contiene además cinco bocas, por donde son introducidos el electrodo de vidrio (con referencia interna), la bureta y el burbujeador de gas

Las medidas de la fuerza electromotriz  $emf(H)$ , se llevaron a cabo mediante la pila REF// S/ EV, donde REF = es el electrodo de referencia plata-cloruro de plata; S= solución el equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

Dado que la ecuación de Nernst relaciona el potencial de celda en base al potencial estándar de la pila y la concentración de protones, se puede obtener la concentración de los iones H<sup>+</sup> en solución.

$$E = E^0 + \log h + jh \quad (21)$$

Donde: E = potencial de la pila.

E<sup>0</sup> = potencial estándar de la pila.

h= concentración de protones en equilibrio

j = constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida.

Cada experimento fue realizado en dos etapas, la primera de ellas, consistió en una titulación ácido-base fuerte, con el objeto de determinar los parámetros  $E^{\circ}$  y  $j$  de la ecuación (21). <sup>[116]</sup> Finalizada esta etapa se procedió a estudiar los sistemas bajo estudio,  $H^+$ -ligandos,  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina (HQ),  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina (HQ)-ligandos.

#### 4.5 Determinación de los parámetros $E_0$ y $J$

Los valores de los parámetros  $E^{\circ}$  y  $j$  de la ecuación de Nernst pueden variar ligeramente entre un experimento y otro, por lo que es necesario calibrar el electrodo antes de cada medición. La calibración consiste en una titulación ácido – base fuerte, en este caso HCl y NaOH. Entonces se toman los valores del potencial a diferentes volúmenes de base agregados, de manera de obtener alrededor de diez puntos por cada calibración, sin llegar al equilibrio ácido – base, para evitar la desestabilización de la medida. Luego los datos obtenidos se evaluaron a través del Método de Gran.

Los potenciales medidos durante una titulación potenciométrica siguen la ecuación de Nernst.

$$E = E^{\circ} + 59,16 \log h + jh \quad (22)$$

Donde:

$h$ : concentración de protones en equilibrio

$j$ : constante relacionada con el potencial de unión líquida

Si se titula una solución de ácido fuerte con una solución de Base fuerte se cumple el siguiente Balance:

$$H_T = \frac{(H_0 \cdot V_0 - A_0 \cdot V)}{(V_0 + V)} \quad (23)$$

Donde:

$H_T$ : Concentración total de protones  
 $H_0$ : Concentración de ácido fuerte  
 $V_0$ : Volumen inicial de ácido  
 $A_0$ : Concentración de la base  
 $V$ : Volumen de base

Según el método de Gran, tomando en cuenta la ecuación de Nernst (22) y el balance de protones (24), se toma primero la consideración de que el término  $j.h = 0$ , debido a que la constante relacionada con el potencial de difusión líquido se aproxima a cero. La ecuación queda simplificada de siguiente manera:

$$h = 10^{\frac{E-E^0}{59,16}} \quad (24)$$

Como en un sistema ácido-base fuerte a  $pH < 5$  la concentración total de protones es igual a la concentración de protones en equilibrio, tenemos que:

$$H_T = h \quad (25)$$

Igualando las ecuaciones es (23) y (24) obtenemos:

$$\frac{H_0 v - A_0 v}{V_0 + v} = 10^{\frac{E-E^0}{59,16}} \quad (26)$$

rearrreglando la ecuación (26) y graficando  $(V_0 + v) \cdot 10^{\frac{E-E^0}{59,16}}$  en función del volumen de la base (NaOH)  $v$  mL, de la pendiente de la curva se obtiene el valor preliminar de  $E^0$ . Posteriormente los datos son tratados con en el programa LETAGROP, minimizando la función:

$$U = \sum (H_T - h)^2 \quad (27)$$

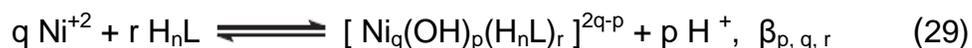
#### 4.6 Sistemas H<sup>+</sup>- ligando (H<sub>n</sub>L)

Para los sistemas H<sub>n</sub>L, una vez culminada la *etapa 1*, se procedió a añadir una alícuota de disolución madre de ligando (5,0 ml) y una alícuota de la disolución de HCl (10,0 ml) con el fin de protonar totalmente al ligando, para posteriormente valorar con NaOH. Los datos obtenidos fueron evaluados empleando el programa LETAGROP, <sup>[117]</sup> según el nivel de referencia (28).



#### 4.7 Sistema H<sup>+</sup> - Ni(II)-8-HQ

Para el estudio de este sistema, culminada la *etapa 1*, se añadió una alícuota de la disolución madre de Ni(II) y una alícuota de disolución de 8-hidroxiquinolina (8-HQ); posteriormente, se tituló con la disolución de NaOH. Fueron empleadas distintas relaciones ligando:metal **R**. La **tabla 19**, muestra las relaciones empleadas para el estudio de este sistema y como fueron preparadas, empleando el nivel de reacciones (29).

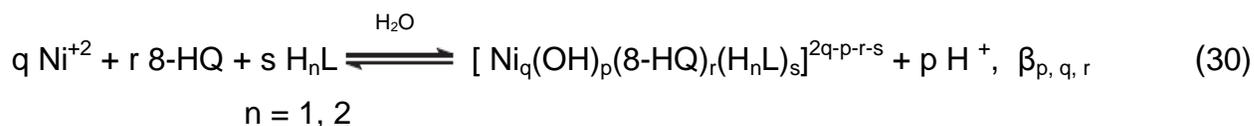


**Tabla 19.** Relaciones ligando:metal **R**, empeladas en el sistema binario Ni(II) – 8-HQ.

Ni (II)	8-hidroxiquinolina	<b>R</b>
5,0 mL	2,0 mL	1:1
5,0 mL	4,0 mL	1:2
5,0 mL	8,0 mL	1:4

#### 4.8 Sistema H<sup>+</sup> - Ni(II)-8-HQ- ligandos

De forma similar al sistema anterior, finalizada la primera etapa, se añadió al reactor una alícuota de 5,0 ml de HCl 0,1 M, otra alícuota de solución madre de cloruro de níquel (24 mM), una alícuota de la disolución de 8-hidroxiquinolina, y una alícuota de ligando, para seguidamente valorar con la disolución de NaOH. Fueron empleadas varias relaciones Ni:8-hidroxiquinolina:ligando. La **tabla 20**, muestra las relaciones empleadas para el estudio de este sistema y como fueron preparadas, empleando el nivel de reacciones (30).



**Tabla 20.** Relaciones ligando:metal **R**, empleadas en sistema ternario H<sup>+</sup>-Ni(II)-8-HQ-ligando,

Ni (II)	8-hidroxiquinolina	Ligando secundario	R
5,0 mL	2,0 mL	2,0 mL	1:1:1
5,0 mL	4,0 mL	2,0 mL	1:2:1
5,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	1:1:2

En el caso de los sistemas ternarios con fosfato de relación **R**: 1:1:2 se añadieron 10,0 ml de HCl en vez de 5,0 ml.

#### 4.9 Tratamiento de datos

Los datos experimentales obtenidos en cada paso, fueron analizados mediante la versión NERNST/LETA del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>[117]</sup> Los datos fueron expresados en términos de la funciones de formación

$Z_C$  ( $pH$ ,  $H$ ,  $H_nL$ ) para el sistema  $H^+$ - ligando y  $Z_B$  ( $pH$ ,  $H$ ,  $B$ ) para los sistemas  $H^+$ - ligando,  $H^+$ -Ni(II)-8-HQ-ligando (31-32).

$$Z_B = (h - H - K_w h^{-1}) / B \quad (31)$$

$$Z_C = (h - H - K_w h^{-1}) / H_nL \quad (32)$$

Donde:  $Z_B$  = número promedio moles disociados de protones mol de metal  
 $Z_C$  = número promedio moles disociados de protones mol de ligando  
 $H$  = concentración analítica de  $H^+$   
 $B$  = concentración analítica de Ni(II)  
 $K_w$  = producto de disociación del agua.

El criterio de ajuste consiste en minimizar las sumas de mínimos cuadrados (33) y (34), donde  $Z_B^*$  y  $Z_C^*$  son los respectivos valores calculados según las funciones (35) y (36).

$$U_1 = \sum (Z_B - Z_B^*) \quad (33)$$

$$U_2 = \sum (Z_C - Z_C^*) \quad (34)$$

$$Z_C^* (pH, H, H_nL, (p, r, \beta_{pr})_{nk}) \quad (35)$$

$$Z_B^* (pH, H, B, H_nL, (p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}) \quad (36)$$

La bondad del ajuste se aprecia al conseguir los modelo  $(p, r, \beta_{pr})_{nk}$ ,  $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ , ó  $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{nk}$ , que den el menor valor de las sumas de mínimos cuadrados (33) y (34) o bien, de las dispersiones (37) y (38), donde  $n$  es el número de puntos experimentales y  $nk$  el número de especies, respectivamente.

$$\sigma(Z_B) = (U_1 / (n - nk))^{1/2} \quad (37)$$

$$\sigma(Z_C) = (U_2 / (n - nk))^{1/2} \quad (38)$$

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1 Determinación de los parámetros de $E_0$ y $J$

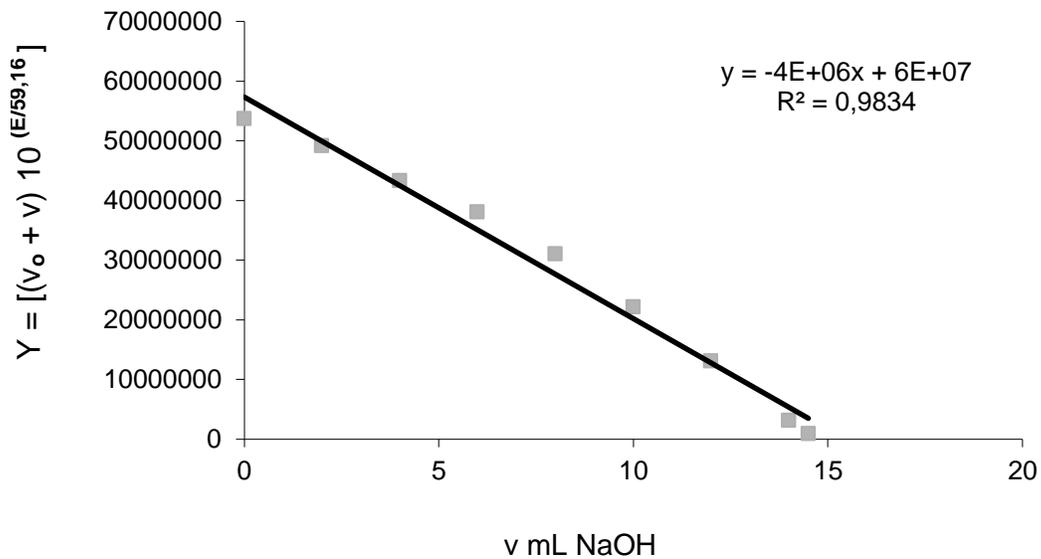
Los parámetros  $E_0$  y  $J$  se determinaron mediante una titulación potenciométrica ácido-base fuerte (procedimiento descrito en la **sección 4.5**).

En la **tabla 21**, se muestra un experimento tipo para la determinación de los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la ecuación (22).

**Tabla 21.** Experimento tipo de determinación de los parámetros  $E_0$  y  $J$ , de la ecuación (22).

$v \pm 0,1$ ml NaOH	Potencial ( $\pm 0,1$ mV)
0	387,7
2,0	382,2
4,0	376,1
6,0	370,2
8,0	362,6
10,0	351,8
12,0	336,3
14,0	297
14,5	263,3

A partir de estos datos y empleando la función (26) se obtiene el valor preliminar de  $E^0$ .



**Figura 11.** Grafica de la función  $Y = [(v_0+v)10^{(E/59,16)}]$  frente al volumen añadido de base.

De la pendiente de la gráfica, se obtiene el valor de  $E_0$  preliminar. A partir de este valor de  $E_0$  preliminar fueron analizados los datos  $E(v \text{ mL})$ , empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, minimizando la función (39) calculando así los valores de  $E_0$  y  $J$  definitivos.

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad (39)$$

## 5.2 Determinación de las constantes de acidez de los ligandos

### 5.2.1 Sistema H<sup>+</sup>-8-Hidroxiquinolina

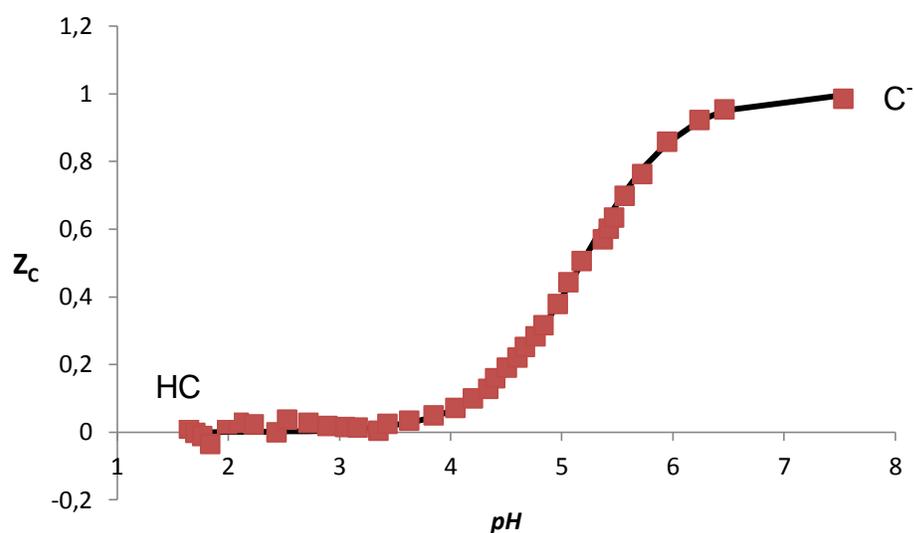
Los datos obtenidos en este sistema, fueron analizados empleando el programa LETAGROP.<sup>[117]</sup> En la **tabla 22**, se muestra la constante de acidez en términos de  $\log \beta_{pr}$  para este sistema (H<sup>+</sup>-8-hidroxiquinolina); también fue calculado el correspondiente valor de  $pK_a$  de este ligando.

**Tabla 22.** Constante de acidez en términos de  $\log \beta_{pr}$  y valor calculado del  $pK_a$  obtenidos para el sistema H<sup>+</sup> - 8-hidroxiquinolina.

REACCIÓN	$\log \beta_{pr}$	$pK_a$
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	-5,18(2)	5,18 (2)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,019	

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma (\log \beta)$ ]

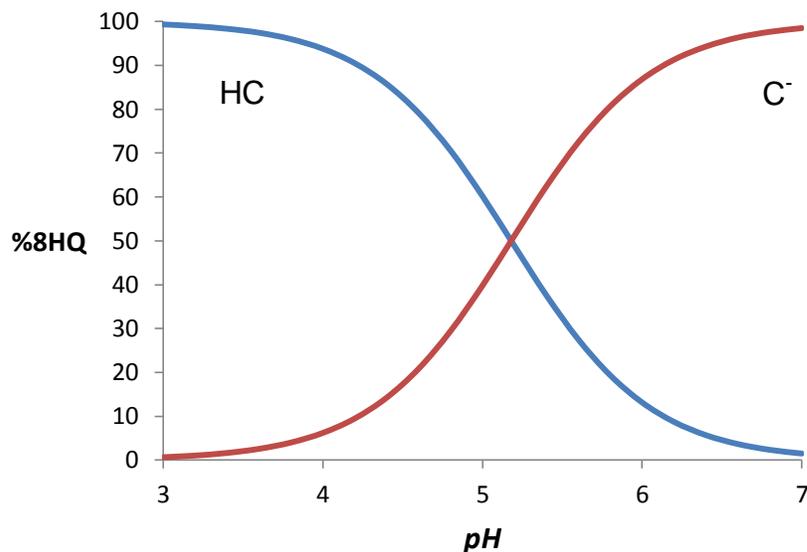
La **figura 11**, muestra los datos de  $Z_C(pH)$ , donde  $Z_C$  representa el número medio de protones disociados por mol de ligando 8-hidroxiquinolina (8-HQ). Los puntos presentan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue calculada a partir del el modelo de especies, dado en la **tabla 22**.



**Figura 12.** Gráfica de la función  $Z_c(pH)$  para el sistema  $H^+$  - 8-hidroxiquinolina (8-HQ) ( $NaCl$  1,0 M a  $25^\circ C$ ).

De la figura anterior se observa que para  $Z_c = 0$  prevalece la forma neutra de la 8-HQ, la cual pierde un protón a  $pH \geq 6$  para dar paso a la formación del anión  $C^-$ .

Empleando el valor de la constante de acidez de la **tabla 22**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 12**.



**Figura 13.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - 8-hidroxiquinolina (NaCl 1,0 M a 25°C).

Se observa que la especie predominante en la zona más ácida es HC, mientras que la especie  $C^-$ , es la más abundante a  $pH \geq 4$ . La intersección de las curvas representa el valor de  $pK_a$  reportado en la **tabla 22**.

De manera comparativa la **tabla 23** muestra el valor de  $pK_a$  obtenido en este trabajo con los reportados en la literatura, se observa bastante similitud entre ellos.

**Tabla 23.** Valores comparativos del  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -8-hidroxiquinolina obtenido en este trabajo con los reportados en la bibliografía a distintas condiciones.

Condiciones	$pK_a$	Referencias
(NaCl 0,15 M, 25 °C)	5,0	[25]
(NaCl 0, 50 M, 25 °C)	4,91	[26]
(NaCl 1,0 M a 25°C)	5,18 (2)	Este trabajo

Es importante señalar que es la primera vez, que es obtenido el valor de  $pK_a$  para este ligando en NaCl 1,0 M a 25 °C y éste es similar al reportado en la bibliografía en otras condiciones.

### 5.2.2 Sistema $H^+$ - ácido oxálico ( $H_2L$ )

Los datos obtenidos en este sistema, fueron analizados empleando el programa LETAGROP. <sup>[117]</sup> En la **tabla 24**, se muestran los valores de las constantes de desprotonación en términos de  $\log \beta_{pr}$  para este sistema ( $H^+$ - $H_2L$ ). También fueron calculados los correspondientes valores de  $pK_a$  de este ligando.

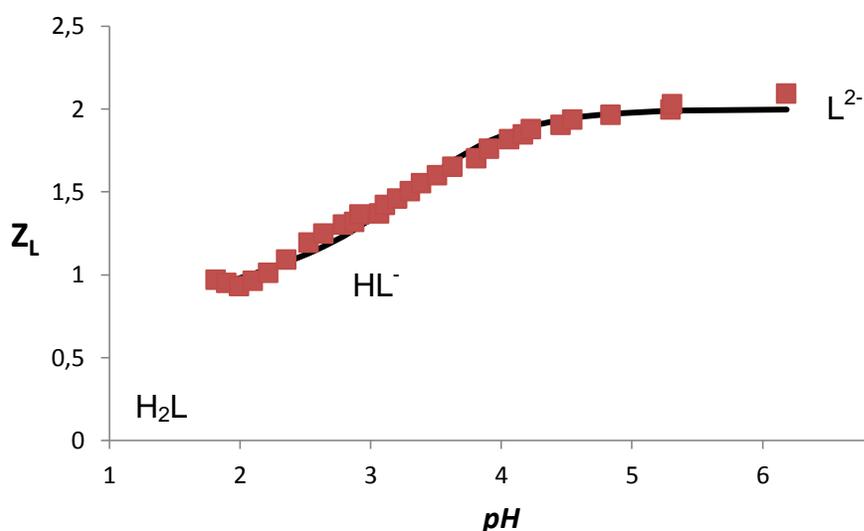
**Tabla 24.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{pr}$  y valores calculados de  $pK_a$  para el sistema  $H^+$  - ácido oxálico (NaCl 1,0 M a 25 °C).

REACCIÓN	$\log \beta_{pr}$	$pK_a$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-0,87(7)	0,87(7)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-4,15(7)	3,28(1 <sub>4</sub> )
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,043	

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  ( $\log \beta$ )]

Como se puede observar en la tabla anterior, este ligando presenta dos constantes de disociación ( $pK_1= 0,87$  y  $pK_2= 3,28$ ). La primera constante corresponde a la desprotonación del grupo ácido carboxílico de la especie  $H_2L$  y la segunda constante corresponde a la desprotonación consecutiva del segundo grupo ácido carboxílico.

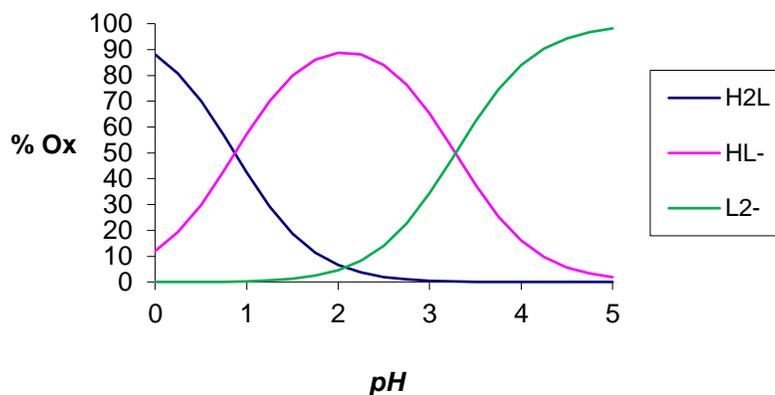
La **figura 14**, muestra los datos de  $Z_L(pH)$  del sistema  $H^+-H_2L$ , donde  $Z_L$  representa el número medio de protones disociados por mol de ligando. Los puntos presentan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 24**.



**Figura 14.** Función  $Z_L(pH)$  para el sistema  $H^+$  - ácido oxálico ( $H_2L$ ) (NaCl 1,0 M a 25°C)

De la figura anterior se observa, que para valores de  $Z_L = 0$ , está presente la forma neutra del ácido oxálico, ésta pierde un protón a valores de  $pH > 2$  y  $Z_L = 1$ , para convertirse en la especie  $HL^-$ , que finalmente a  $pH \geq 4$  y  $Z_L = 2$ , pierde este segundo protón para transformarse en el ion  $L^{2-}$ .

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 24**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 15**.



**Figura 15.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup> - ácido oxálico (H<sub>2</sub>L) (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa que la intersección de las curvas, representan los correspondientes valores de  $pK_a$ , mostrados en la **tabla 24**. La especie más abundante en el intervalo  $0 \leq pH \leq 2$  es la neutra. Para el caso del anión HL<sup>-</sup> predomina en todo el intervalo de  $pH$  empleado. Finalmente el ion L<sup>2-</sup>, se encuentra en gran proporción a  $pH \geq 3$ .

A modo comparativo la **tabla 25** muestra los valores de  $pK_a$  obtenidos, para este sistema, con los reportados en la bibliografía, se observa bastante similitud entre ellos.

**Tabla 25.** Comparación de valores de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -ácido oxálico (NaCl 1,0 M a 25°C) obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía en similares condiciones.

Condiciones	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencias
NaCl 1,0 M/25°C	0,89	4,41	[34]
NaCl 1,0 M/25°C	0,87(7)	4,15(7)	Este trabajo

Se observan pequeñas diferencias entre los valores de  $pK_a$ , atribuido probablemente al empleo de diferentes escalas de actividades.

### 5.5.3 Sistema $H^+$ - ácido láctico (HL)

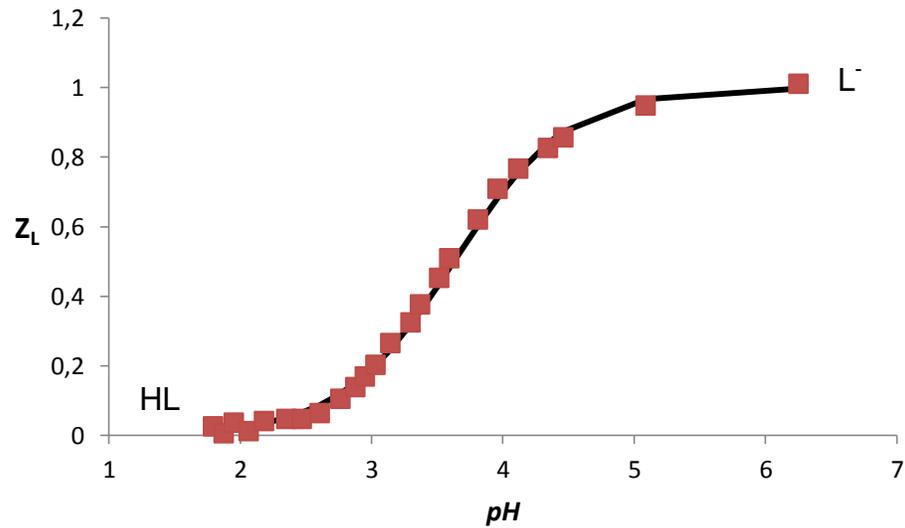
Los datos obtenidos en este sistema, al igual que en los casos anteriores, fueron analizados empleando el programa LETAGROP.<sup>[117]</sup> En la **tabla 26**, se muestran los valores de las constantes de desprotonación en términos de  $\log \beta_{pr}$  para este sistema ( $H^+$ -HL). También fueron calculados los correspondientes valores de  $pK_a$  de este ligando.

**Tabla 26.** Constantes de desprotonación en términos de  $\log \beta_{pr}$  del sistema  $H^+$  - ácido láctico (NaCl 1,0 M a 25°C).

REACCIÓN	$\log \beta_{pr}$	$pK_a$
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-3,63(1)	3,63
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,017	

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  ( $\log \beta$ )]

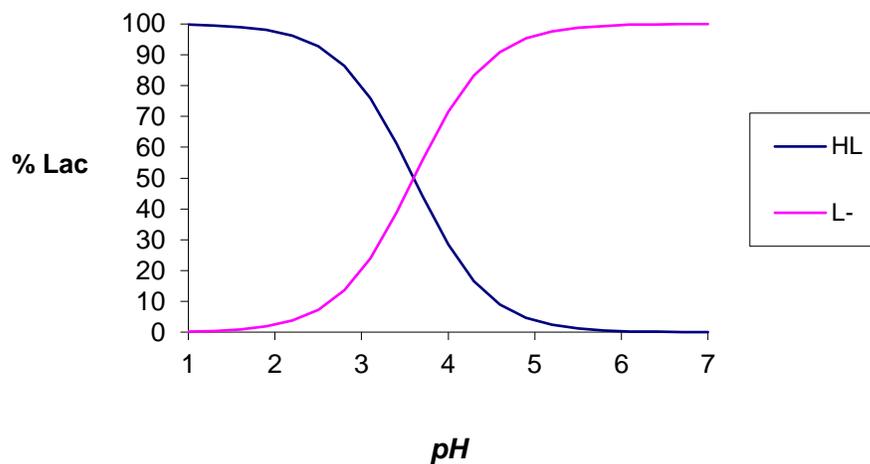
En la **figura 16**, se muestra la gráfica de los valores de  $Z_L(pH)$  para el sistema  $H^+$ - ácido láctico.



**Figura 16.** Datos de la función  $Z_L(pH)$  para el sistema  $H^+$  - ácido láctico (NaCl 1,0 M a  $25^\circ C$ ).

De la figura anterior se observa, que para valores de  $Z_L = 0$ , está presente la forma neutra del ácido láctico, ésta pierde un protón a valores de  $pH > 4$  y  $Z_L = 1$ , para convertirse en la especie  $L^-$ .

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 26**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 17**.



**Figura 17.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - ácido láctico (HL) (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa que la intersección de las curvas, representa el correspondiente valor de  $pK_a$ , mostrado en la **tabla 26**. La especie más abundante en el intervalo  $1 \leq pH \leq 5$  es HL. Para el caso del anión  $L^-$ , éste predomina en el intervalo  $2 \leq pH \leq 7$ .

A modo comparativo la **tabla 27** muestra los valores de  $pK_a$  obtenidos, para este sistema, con los reportados en la bibliografía, se observa bastante similitud entre ellos.

**Tabla 27.** Valores comparativos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -ácido láctico (NaCl 1,0 M a 25°C) obtenido en este trabajo y con los reportados en la bibliografía en similares condiciones.

Condiciones	$pK_a$	Referencias
NaCl 1,0 M/25 °C	3,597	[42]
NaCl 1,0 M/25 °C	3,63 (1)	Este trabajo

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  (log  $\beta$ )]

El valor de  $pK_a$  son similares en ambos trabajos.

#### 5.5.4 Sistema $H^+$ - ácido cítrico ( $H_3L$ )

Los datos obtenidos en este sistema, al igual que en los casos anteriores, fueron analizados empleando el programa LETAGROP.<sup>[117]</sup> En la **tabla 28**, se muestran los valores de las constantes de desprotonación en términos de log  $\beta_{pr}$  para este sistema ( $H^+$ -ácido cítrico). También fueron calculados los correspondientes valores de  $pK_a$  de este ligando.

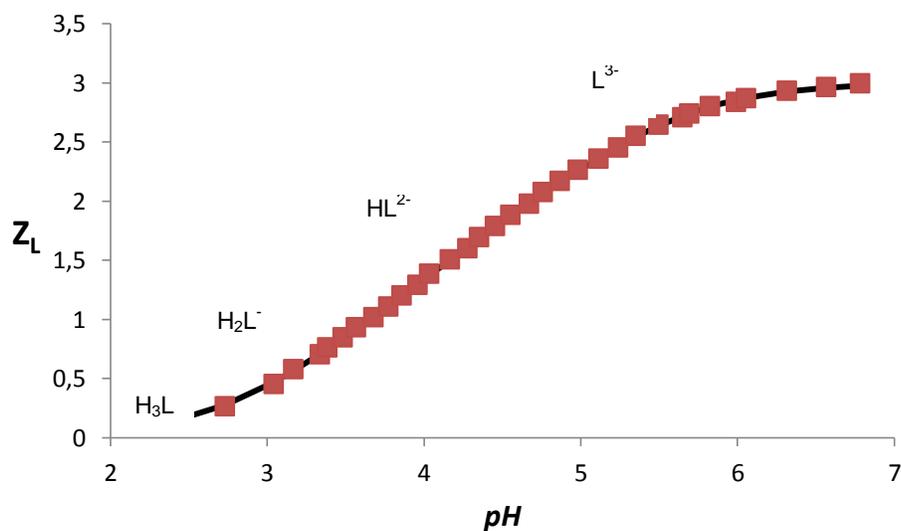
**Tabla 28.** Constantes de desprotonación en términos de log  $\beta_{pr}$  del sistema  $H^+$  - ácido cítrico (NaCl 1,0 M a 25°C).

REACCIÓN	log $\beta_{pr}$	$pK_a$
$H_3L \rightleftharpoons H_2L + H^+$	-3,18(1)	3,18(1)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	-7,33(1)	4,15(2)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	-12,54(1)	5,21(3)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,01	

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  (log  $\beta$ )]

Como se puede observar en la tabla anterior, este ligando presenta tres constantes de desprotonación. La primera constante corresponde a la desprotonación de uno de los grupos carboxílicos de la especie  $H_3L$  y las siguientes la desprotonación consecutiva del segundo y tercer grupo carboxílico.

La **figura 18**, muestra los datos de  $Z_L(pH)$  del sistema  $H^+-H_3L$ , donde  $Z_L$  representa el número medio de protones disociados por mol de ligando. Los puntos presentan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 28**.

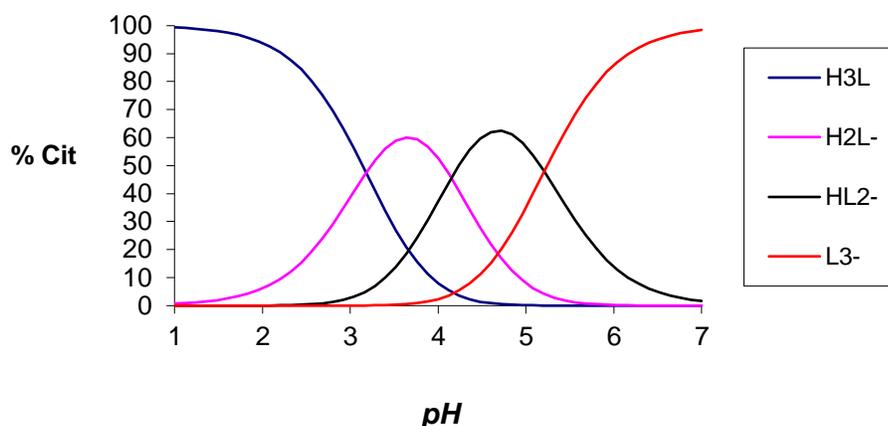


**Figura 18.** Datos de la función  $Z_L(pH)$  para el sistema  $H^+ -$  ácido cítrico (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa, que para valores de  $Z_L = 0$ , está presente la forma neutra del ácido cítrico  $H_3L$ , ésta pierde un protón sucesivamente a valores de  $pH > 3$  y  $Z_L = 1$ , para convertirse en la especie  $H_2L^-$ ;  $pH > 4$  y  $Z_L = 2$ , en la especie  $HL^{2-}$  y

$pH > 5$  y  $Z_L = 3$ , para convertirse en la especie  $L^{3-}$ . No se observa zonas de inflexión por la cercanía de los valores de  $pK_a$  en cada una de las desprotonaciones sucesivas.

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 28**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 19**.



**Figura 19.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - ácido cítrico ( $H_3L$ ) ( $NaCl$  1,0 M a  $25^\circ C$ ).

De la figura anterior se observa que la intersección de las curvas, representan los correspondientes valores de  $pK_a$ , mostrado en la **tabla 28**. La especie más abundante en el intervalo  $1 \leq pH \leq 4$  es  $H_3L$ . Para el caso del anión  $H_2L^-$ , éste predomina en el intervalo  $2 \leq pH \leq 5$ , en el caso del  $HL^{2-}$  abunda en el intervalo  $3 \leq pH \leq 6$  y finalmente la especie totalmente desprotonada  $L^{3-}$ , es predominante en el intervalo  $4 \leq pH \leq 7$ .

A modo comparativo la **tabla 29** muestra los valores de  $pK_a$  obtenidos, para este sistema, con los reportados en la bibliografía en similares condiciones, se observa bastante similitud entre ellos.

**Tabla 29.** Valores comparativos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -ácido cítrico (NaCl 1,0 M a 25°C) obtenido en este trabajo y con los reportados en la bibliografía a distintas condiciones.

Medio iónico	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Referencias
NaCl 1,0 M / 25 °C	2,82(2)	4,14(3)	5,24(3)	[87]
NaCl 1,0 M / 25 °C	3,18(1)	4,15(2)	5,21(3)	Este trabajo

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  (log  $\beta$ )]

### 5.5.5 Sistema $H^+$ - ácido fosfórico ( $H_3L$ )

Los datos obtenidos en este sistema, al igual que en los casos anteriores, fueron analizados empleando el programa LETAGROP.<sup>[117]</sup> En la **tabla 30**, se muestran los valores de las constantes de desprotonación en términos de log  $\beta_{pr}$  para este sistema ( $H^+$ -ácido fosfórico). También fueron calculados los correspondientes valores de  $pK_a$  de este ligando.

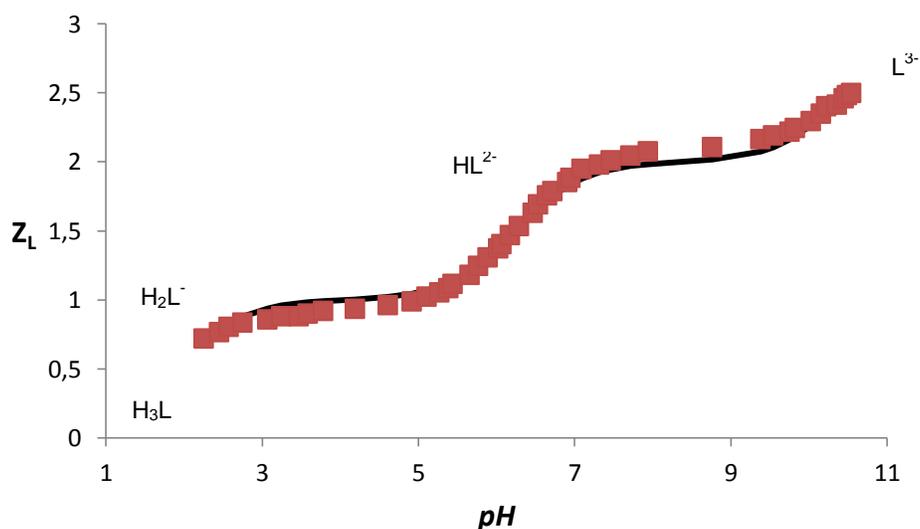
**Tabla 30.** Constantes de desprotonación en términos de log  $\beta_{pr}$  del sistema  $H^+$  - ácido fosfórico (NaCl 1,0 M a 25°C).

REACCIÓN	log $\beta_{pr}$	$pK_a$
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	-1,89(5)	1,89(5)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	-8,13(4)	6,24(9)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	-18,60(7)	10,48(1)
Dispersion ( $\sigma$ )	0,047	

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  (log  $\beta$ )]

Como se puede observar en la tabla anterior, este ligando presenta tres constantes de desprotonación sucesivas de los grupos carboxílicos presentes en la molécula.

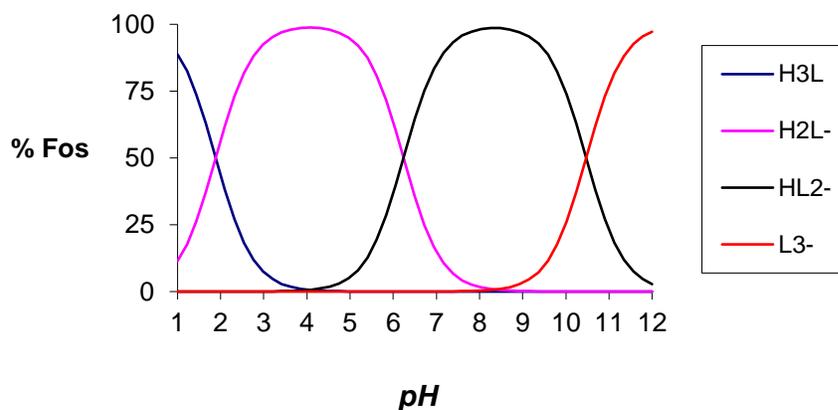
La **figura 20**, muestra los datos de  $Z_L(pH)$  del sistema  $H^+ - H_3L$ , donde  $Z_L$  representa el número medio de protones disociados por mol de ligando. Los puntos presentan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 30**.



**Figura 20.** Datos de la función  $Z_L(pH)$  para el sistema  $H^+ - \text{ácido fosfórico}$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa, que para valores de  $Z_L = 0$ , está presente la forma neutra del ácido fosfórico  $H_3L$ , ésta pierde un protón sucesivamente a valores de  $pH > 2$  y  $Z_L = 1$ , para convertirse en la especie  $H_2L^-$ ;  $pH > 5$  y  $Z_L = 2$ , en la especie  $HL^{2-}$  y  $pH > 7$  y  $Z_L = 3$ , para convertirse en la especie  $L^{3-}$ . Se observan zonas dos inflexiones correspondientes a las desprotonaciones sucesivas.

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 30**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 21**.



**Figura 21.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup> - ácido cítrico (H<sub>3</sub>L) (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa que la intersección de las curvas, representan los correspondientes valores de  $pK_a$ , mostrado en la **tabla 30**. Todas las especies formadas en este sistema, tienen la misma abundancia, pero están presentes a diferentes  $pH$ .

A modo comparativo la **tabla 31** muestra los valores de  $pK_a$  obtenidos, para este sistema, con los reportados en la bibliografía, se observa bastante similitud entre ellos.

**Tabla 31.** Comparación de valores de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ - ácido fosfórico (NaCl 1,0 M a 25°C) obtenidos con los reportados en la bibliografía en similares condiciones.

Condiciones	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Referencias
NaCl 1,00 M/25 °C	1,7	6,36		[63]
NaCl 1,00 M/25 °C	-	6,34	-	[65]
NaCl 1,00 M a 25 °C	1,89(5)	6,24(9)	10,48(1)	Este trabajo

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  (log  $\beta$ )]

Se observa una pequeña diferencia en los valores de  $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$ . Fue obtenido por primera vez el  $pK_{a3}$  en NaCl 1,0 M a 25 °C.

### 5.3 Sistema $H^+$ - Ni <sup>+2</sup>- 8-hidroxiquinolina

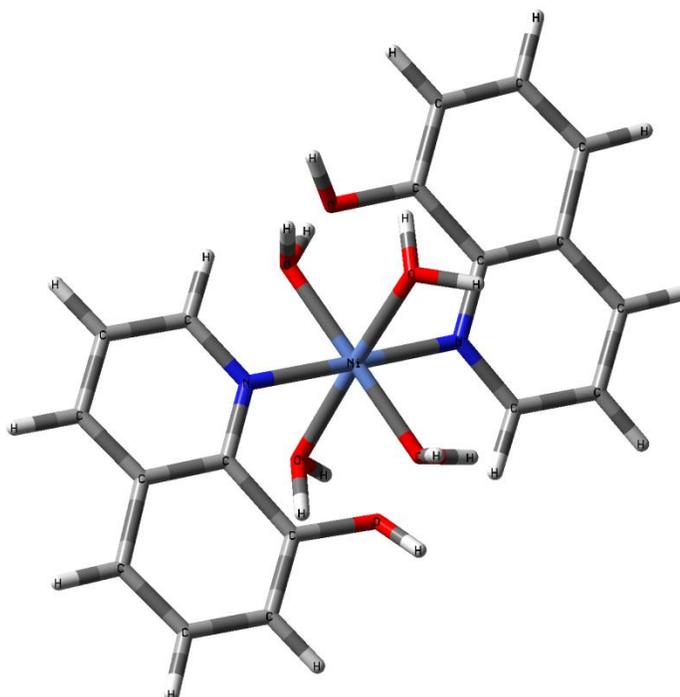
Los datos obtenidos en este sistema, fueron analizados empleando el programa LETAGROP.<sup>[117]</sup> El modelo que mejor ajusto los datos experimentales, fue suponer la especie  $NiL_2$ ; en la **tabla 32**, se muestra el valor de la constante de la misma, en términos de log  $\beta_{pqr}$ . Fue analizada la función  $Z_B$ , la cual representa el número medio de protones disociados por mol de Ni(II).

Fueron empleadas varias relaciones ligando:metal, 1:1, 2:1 y 4:1, **R**, y se observó que a partir de  $pH = 4$  ocurría precipitación local, lo cual redujo el rango de trabajo.

**Tabla 32.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$  del  $H^+$ -Ni(II)- 8-hidroxiquinolina (NaCl 1,0 M a 25°C).

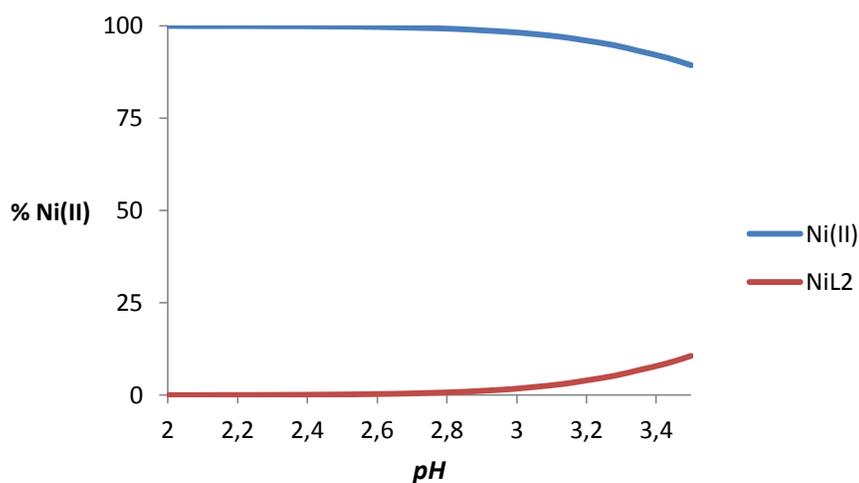
Equilibrio	$\log \beta_{pqr}$
$Ni^{2+} + 2HL \rightleftharpoons NiL_2 + 2H^+$	-2,3(2)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,078

La única especie formada en este sistema, tiene una constante de pequeña magnitud, lo que sugiere un complejo bastante débil, infiriendo que la 8-hidroxiquinolina no es un ligando con buena capacidad coordinante, para el Ni(II). La **figura 19**, muestra una propuesta de la estructura posible del complejo  $NiL_2$ , donde la unión de cada molécula de ligando al centro metálico es a través del átomo de nitrógeno.

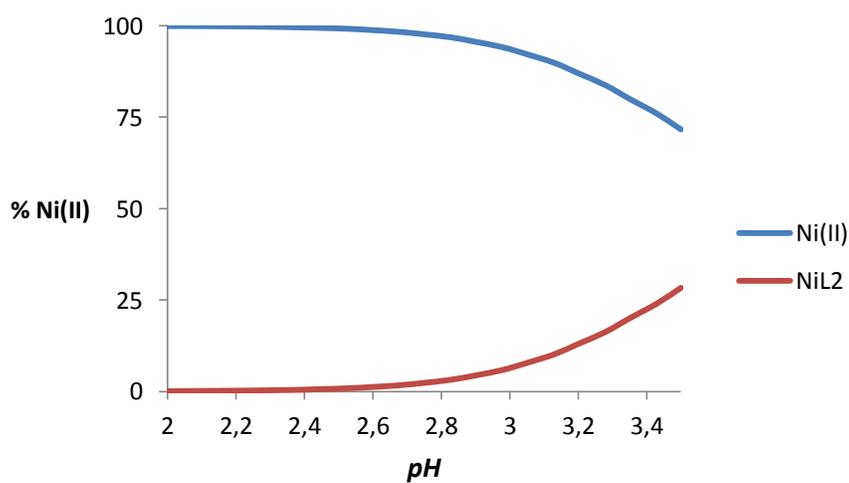


**Figura 22.** Estructura propuesta del complejo  $NiL_2$ .

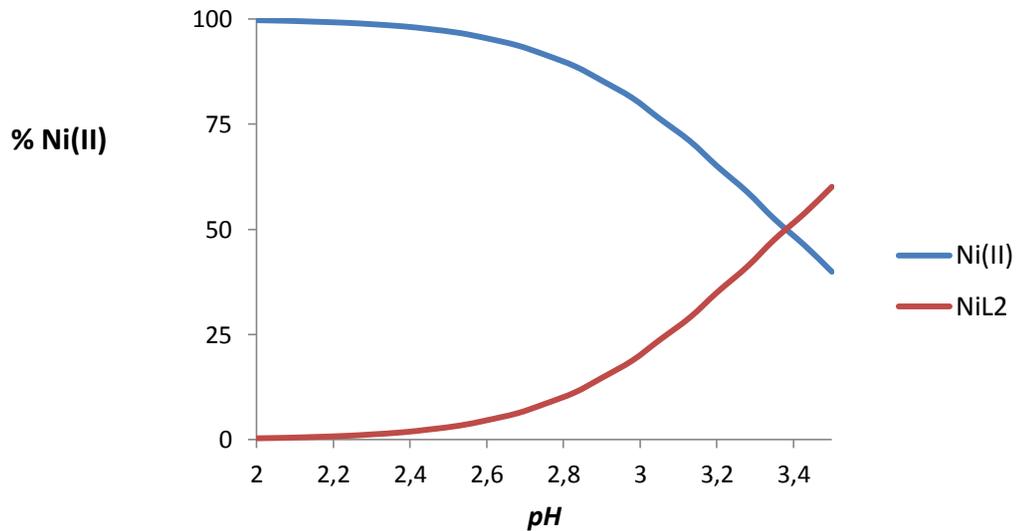
A partir de los resultados obtenidos, **tabla 32**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones empleadas, **figuras 23 - 25**.



**Figura 23.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina,  $R = 1:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).



**Figura 24.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina,  $R = 2:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).



**Figura 25.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina,  $R = 4:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

De las figuras anteriores se observa la corta zona de trabajo,  $2 \leq pH \leq 3,5$ . Hay una gran cantidad de Ni(II) libre, a medida que se aumenta la relación  $R$ , aumenta la proporción del complejo  $NiL_2$ .

#### 5.4 Sistemas $H^+$ - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- L (L = ácidos oxálico, cítrico, láctico y fosfórico)

##### 5.4.1 Sistema ternario $H^+$ - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido oxálico

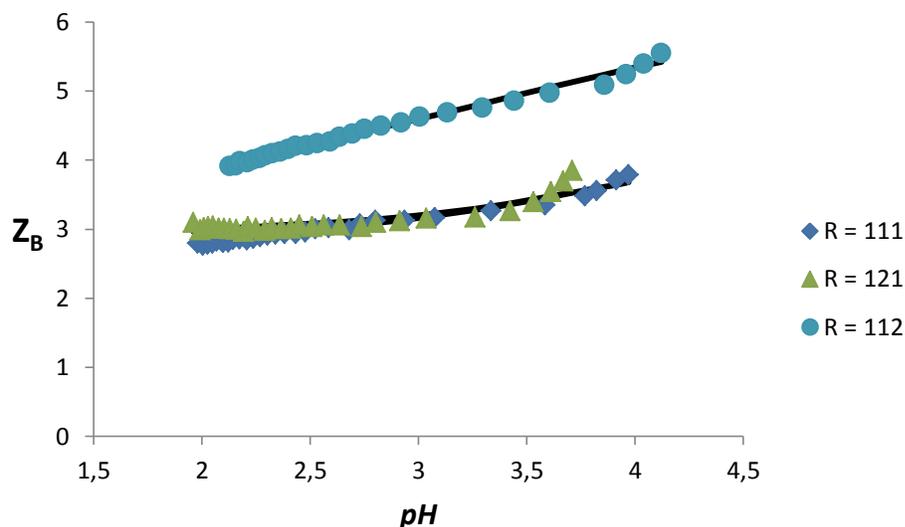
El análisis de los datos del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido oxálico fueron analizados empleando el programa LETAGROP.<sup>[117]</sup> El modelo que mejor ajustó los datos experimentales, fue suponer las especies  $[Ni(8HQ)(Ox)]^-$ ,  $[Ni(OH)(8HQ)(Ox)]^{2-}$ , y  $[Ni(8HQ)(Ox)_2]^{2-}$ ; en la **tabla 33**, se muestran los valores de la constantes obtenidas para estas especies, en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ . Fue analizada la función  $Z_B$ , la cual representa el número medio de protones disociados por mol de Ni(II). Fueron empleadas tres relaciones **R** (Ni(II):8-HQ:ácido oxálico)

**Tabla 33.** Constantes de formación de los complejos obtenidos del sistema  $H^+$  - Ni(II) - 8-hidroxiquinolina- ácido oxálico (NaCl 1,0 M a 25°C).

Reacción	Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + H8HQ + H_2Ox \rightleftharpoons [Ni(8HQ)(Ox)]^- + 3H^+$	(-3,1,1,1)	3,59(5)
$Ni^{2+} + H8HQ + H_2Ox \rightleftharpoons [Ni(OH)(8HQ)(Ox)]^{2-} + 4H^+$	(-4,1,1,1)	-0,14(6)
$Ni^{2+} + H8HQ + H_2Ox \rightleftharpoons [Ni(8HQ)(Ox)_2]^{2-} + 4H^+$	(-5,1,1,2)	1,9(1)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0,065

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma (\log \beta)$ ]

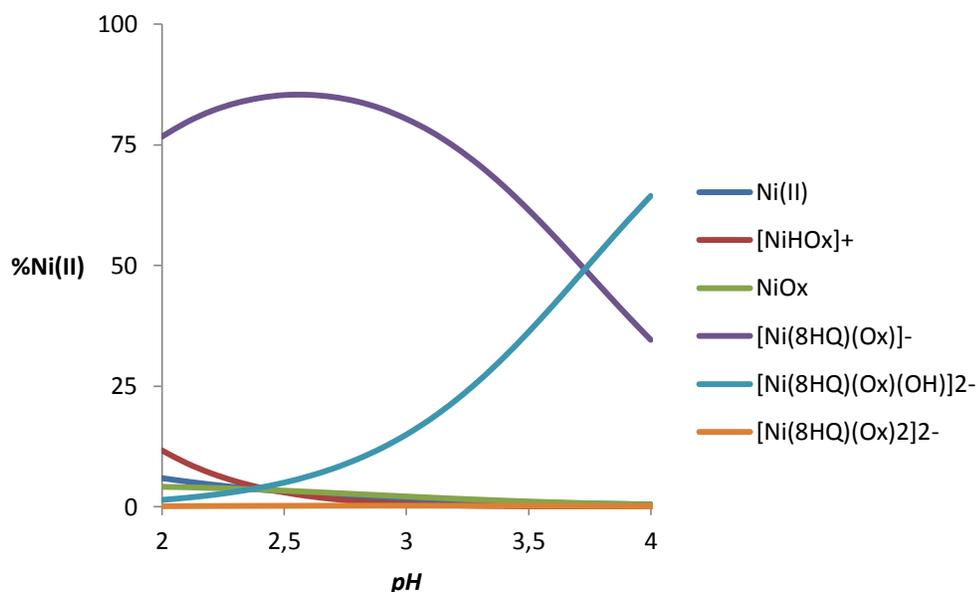
En la siguiente **figura 26** se muestra la gráfica de la función  $Z_B(pH)$ , para el sistema ternario con el ácido oxálico, para las tres relaciones estudiadas.



**Figura 26.** Datos de  $Z_B(pH)$  para el sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido oxálico, (NaCl 1,0 M a 25°C) para las relaciones  $R = 1:1:1$  ;  $1:2:1$ ;  $1:1:2$ .

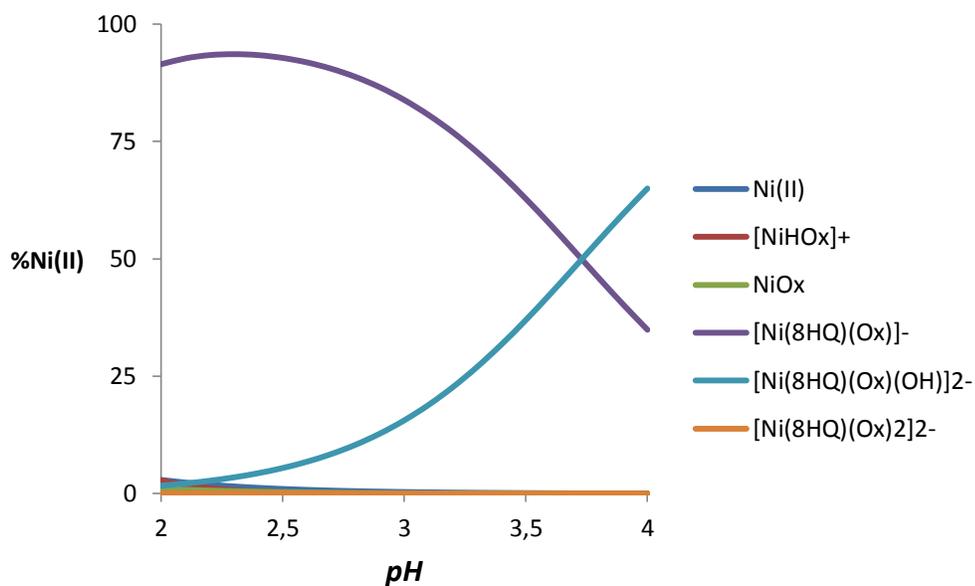
De esta gráfica anterior se observa, que para el caso de  $R = 1:1:1$  y  $1:2:1$  las curvas se superponen entre sí, y para la relación  $R = 1:1:2$  la curva está separada de las curvas anteriores. En el primer caso se puede deducir que la formación de los complejos de este sistema ternario, es independiente del empleo de diferentes concentraciones del ligando principal 8-hidroxiquinolina, lo que no ocurre cuando se duplica la concentración del ligando secundario, que en este caso es el ácido oxálico.

A partir de las constantes obtenidas y del modelo de especies propuesto, **tabla 33**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para este sistema ternario, **figuras 27 - 29**.



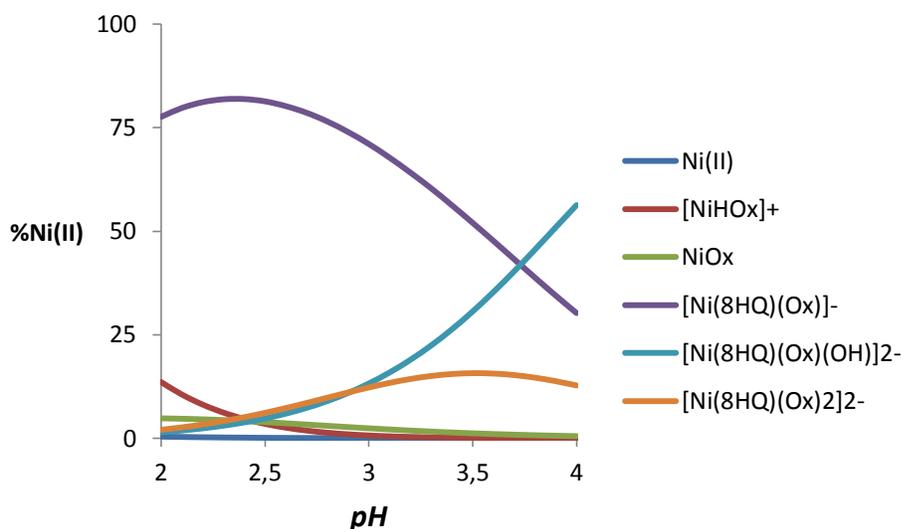
**Figura 27.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido oxálico,  $R = 1:1:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa que el complejo  $[Ni(OH)(8HQ)(Ox)]^{2-}$ , abunda en el intervalo  $3 \leq pH \leq 4$ , mientras que el complejo  $[Ni(8HQ)(Ox)]^-$  es el mayoritario en todo el intervalo trabajo ( $2 \leq pH \leq 4$ ). El resto de las especies ternarias y binarias consideradas y mostradas en la figura, para esta relación, son casi despreciables.



**Figura 28.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido oxálico,  $R = 1:2:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa un comportamiento similar al caso anterior, los complejos mayoritarios son el  $[Ni(8HQ)(Ox)]^-$  y  $[Ni(OH)(8HQ)(Ox)]^{2-}$ , el resto de las especies ternarias y binarias consideradas, son casi despreciables.



**Figura 29.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup> - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido oxálico,  $R = 1:1:2$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

Finalmente para el caso del diagrama de distribución de la relación,  $R = 1:1:2$ , se observa que los complejos  $[\text{Ni}(8\text{HQ})(\text{Ox})]^-$  y  $[\text{Ni}(\text{OH})(8\text{HQ})(\text{Ox})]^{2-}$ , son los mayoritarios en todo el intervalo trabajo y la especie  $[\text{Ni}(8\text{HQ})(\text{Ox})_2]^{2-}$  se hace notoria, respecto a las relaciones anteriores en el intervalo,  $3 \leq \text{pH} \leq 4$ , los complejos binarios son casi despreciables.

#### 5.4.2 Sistema ternario H<sup>+</sup> - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido láctico

El análisis de los datos del sistema H<sup>+</sup> - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido láctico fueron analizados empleando el programa LETAGROP.<sup>[117]</sup> El modelo que mejor ajusto los datos experimentales, fue suponer las especies  $\text{Ni}(8\text{-HQ})(\text{Lac})$ ,  $[\text{Ni}(8\text{-HQ})(\text{Lac})(\text{OH})]^-$ , y  $[\text{Ni}(8\text{-HQ})(\text{Lac})(\text{OH})_2]^{2-}$ ; en la **tabla 34**, se muestran los valores de la constantes obtenidas para estas especies, en términos de  $\log \beta_{\text{pqr}}$ . Fue analizada la

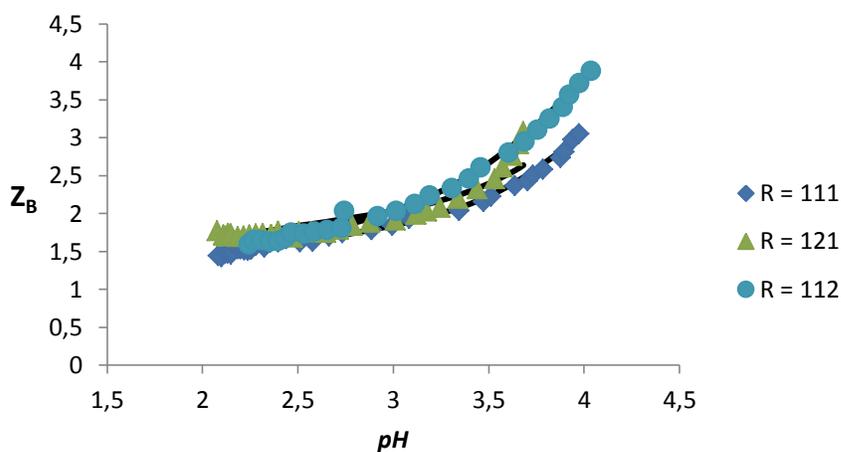
función  $Z_B$ , la cual representa el número medio de protones disociados por mol de Ni(II). Fueron empleadas tres relaciones  $R$  (Ni(II):8-HQ:ácido láctico).

**Tabla 34.** Constantes de formación de los complejos obtenidos del sistema  $H^+$  - Ni(II) - 8-hidroxiquinolina- ácido láctico (NaCl 1,0 M a 25°C).

Equilibrios	Especies	$\log \beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + H8HQ + HLac \rightleftharpoons Ni(8HQ)(Lac) + 2H^+$	(-2,1,1,1)	5,93(4)
$Ni^{2+} + H8HQ + HLac \rightleftharpoons [Ni(8HQ)(Lac)(OH)]^- + 3H^+$	(-3,1,1,1)	1,9(1)
$Ni^{2+} + H8HQ + HLac \rightleftharpoons [Ni(8HQ)(Lac)(OH)_2]^{2-} + 4H^+$	(-4,1,1,1)	-1,93(5)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0,080

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [ $3\sigma$  ( $\log \beta$ )]

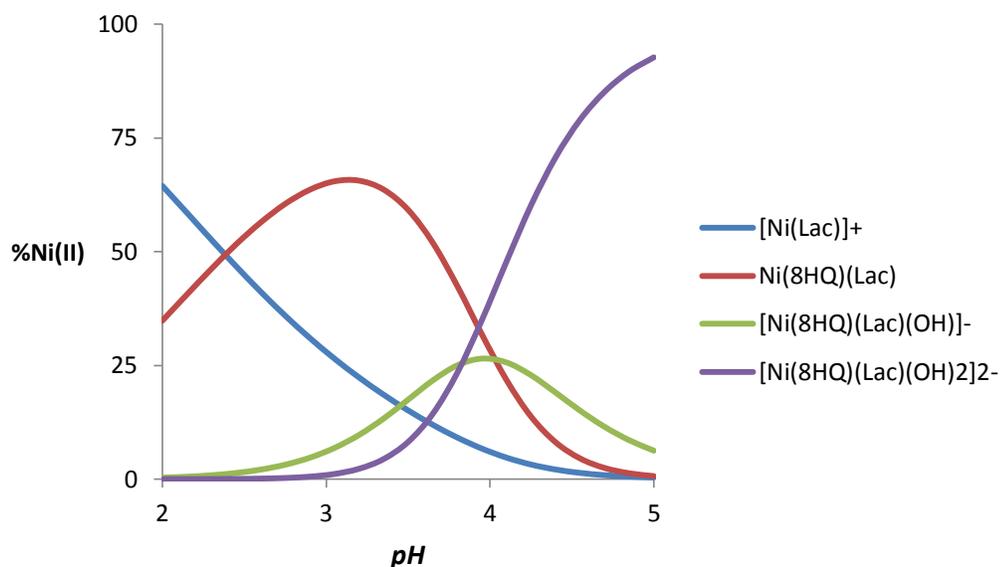
La **figura 30** se muestra la función  $Z_B(pH)$ , para el sistema ternario con ácido láctico en las tres relaciones estudiadas.



**Figura 30.** Datos de  $Z_B(pH)$  para el sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido láctico, (NaCl 1,0 M a 25°C) para las relaciones  $R = 1:1:1$  ;  $1:2:1$ ;  $1:1:2$ .

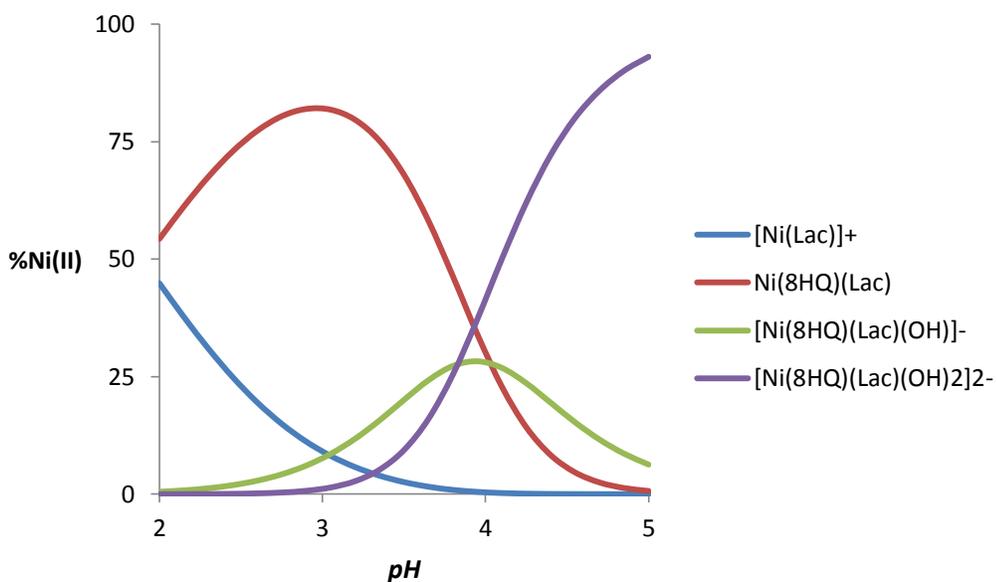
De esta gráfica anterior se observa, que para el caso de todas las relaciones  $R$  las curvas tienden a superponerse, en todo el intervalo de  $pH$  empleado, lo que indica que la formación de los complejos de este sistema, es independiente de la concentración de ácido láctico empleada.

A partir de las constantes obtenidas y del modelo de especies propuesto, **tabla 31**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para este sistema ternario, **figuras 31 - 33**.



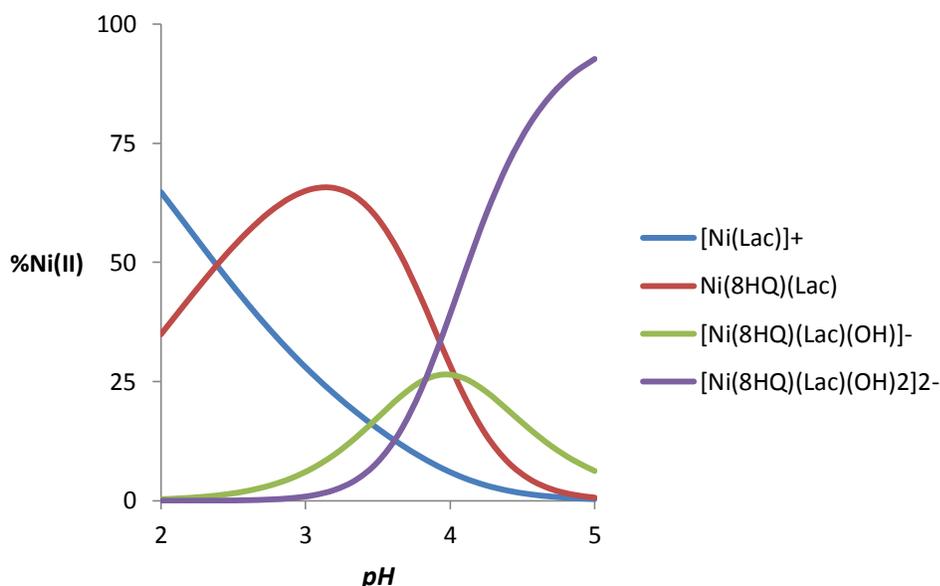
**Figura 31.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido láctico,  $R = 1:1:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa que el complejo  $[Ni(8HQ)(Lac)(OH)_2]^{2-}$ , abunda en el intervalo  $3 \leq pH \leq 5$ , mientras que el complejo  $[Ni(8HQ)(Lac)(OH)]^-$  que también se forma en el mismo intervalo, está presente en baja proporción. En el caso del complejo  $Ni(8HQ)(Lac)$ , éste es muy abundante a  $pH$  entre 2 y 4, al igual que el complejo binario  $[Ni(Lac)]^+$ , que prevalece en la misma zona compitiendo con el mismo.



**Figura 32.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  -  $Ni(II)$ - 8-hidroxiquinolina-ácido láctico,  $R = 1:2:1$  (NaCl 1,0 M a  $25^\circ C$ ).

De la figura anterior se observa que, para esta relación  $R = 1:2:1$ , los complejos  $[Ni(8HQ)(Lac)(OH)]^{2-}$  y  $[Ni(8HQ)(Lac)(OH)]^-$  no cambian su proporción, pero el complejo  $Ni(8HQ)(Lac)$ , si aumenta ligeramente, mientras que la especie  $[Ni(Lac)]^+$  disminuye.



**Figura 33.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup> - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido láctico,  $R = 1:1:2$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

Finalmente cuando se duplica la concentración de ligando secundario (ácido láctico,  $R = 1:1:2$ ) se observa que el complejo  $[\text{Ni}(8\text{HQ})(\text{Lac})(\text{OH})]^{2-}$  se ve totalmente favorecido y es el predominante en este sistema, el resto de las especies ternarias, como el complejo binario  $\text{Ni}(8\text{HQ})(\text{Lac})$  casi no se ven modificadas sus cantidades. La especie  $[\text{Ni}(\text{Lac})]^+$  aumento su proporción.

### 5.2.3 Sistema ternario H<sup>+</sup> - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido cítrico

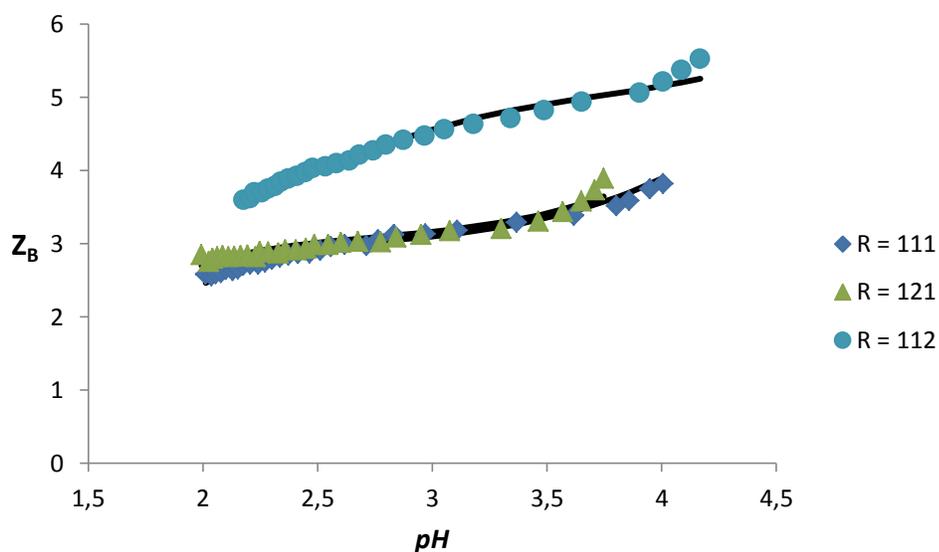
Para el caso del análisis de los datos del sistema H<sup>+</sup> - Ni<sup>+2</sup>- 8-hidroxiquinolina-ácido cítrico, éstos fueron analizados empleando el programa LETAGROP.<sup>[117]</sup> El modelo que mejor ajustó los datos experimentales, fue suponer las especies  $[\text{Ni}(8\text{HQ})(\text{HCit})]^-$ ,  $[\text{Ni}(8\text{HQ})(\text{Cit})]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(8\text{HQ})(\text{Cit})(\text{OH})]^{3-}$  y el complejo

$[\text{Ni}(\text{8HQ})(\text{Cit})(\text{OH})_2]^{4-}$ , la **tabla 35**, se muestran los valores de las constantes obtenidas para estas especies, en términos de  $\log \beta_{\text{pqrs}}$ . Fue analizada la función  $Z_B$ , al igual que los casos anteriores. Fueron empleadas tres relaciones **R** (Ni(II):8-HQ:ácido cítrico).

**Tabla 35.** Constantes de formación de los complejos obtenidos del sistema  $\text{H}^+$  - Ni(II) - 8-hidroxiquinolina- ácido cítrico (NaCl 1,0 M a 25°C).

Equilibrios	Especies	$\log \beta_{\text{pqrs}}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H8HQ} + \text{H}_3\text{Cit} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{8HQ})(\text{HCit})]^- + 3\text{H}^+$	(-3,1,1,1)	0,91(4)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H8HQ} + \text{H}_3\text{Cit} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{8HQ})(\text{Cit})]^{2-} + 4\text{H}^+$	(-4,1,1,1)	-3,0(1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H8HQ} + \text{H}_3\text{Cit} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{8HQ})(\text{Cit})(\text{OH})]^{3-} + 5\text{H}^+$	(-5,1,1,1)	-7,3(1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H8HQ} + \text{H}_3\text{Cit} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{8HQ})(\text{Cit})(\text{OH})_2]^{4-} + 6\text{H}^+$	(-6,1,1,1)	-12,4 máx -11,9
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0,066

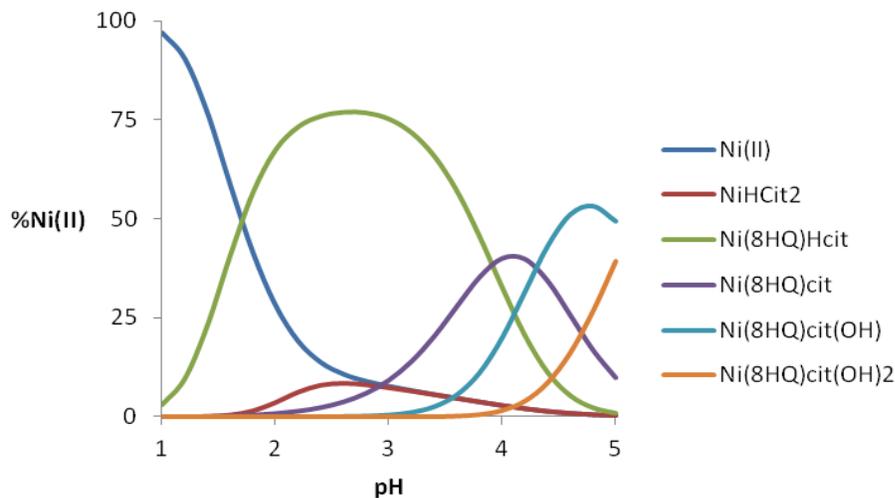
La **figura 34** se muestra la función  $Z_B(\text{pH})$ , para el sistema  $\text{H}^+$  - Ni(II) - 8-hidroxiquinolina- ácido cítrico, en las tres relaciones estudiadas.



**Figura 34.** Datos de  $Z_B(pH)$  para el sistema  $H^+ - Ni(II)- 8\text{-hidroxiquinolina- ácido cítrico}$ , (NaCl 1,0 M a 25°C) para las relaciones  $R = 1:1:1$  ;  $1:2:1$ ;  $1:1:2$ .

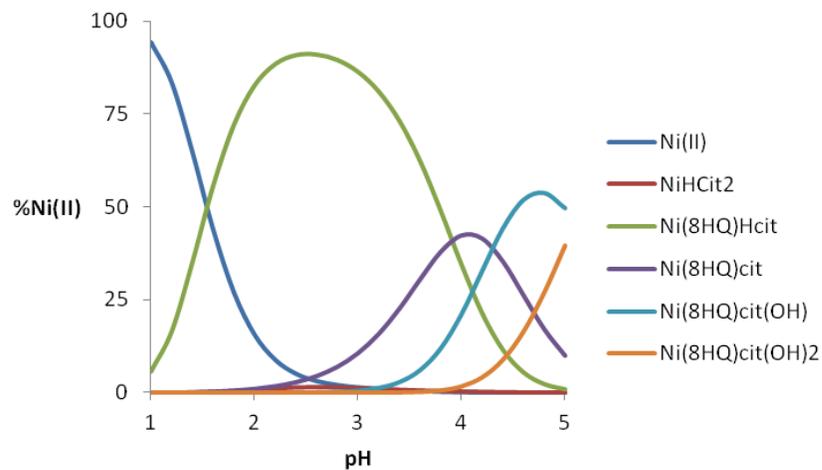
De esta gráfica anterior se observa, que para el caso de  $R = 1:1:1$  y  $1:2:1$  las curvas se superponen entre sí, y para la relación  $R = 1:1:2$  la curva está separada de las curvas anteriores. En el primer caso se puede deducir que la formación de los complejos de este sistema ternario, es independiente del empleo de diferentes concentraciones del ligando principal 8-hidroxiquinolina, lo que no ocurre cuando se duplica la concentración del ligando secundario, que en este caso es el ácido cítrico.

A partir de las constantes obtenidas y del modelo de especies propuesto, **tabla 35**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para este sistema ternario, **figuras 35 - 37**.



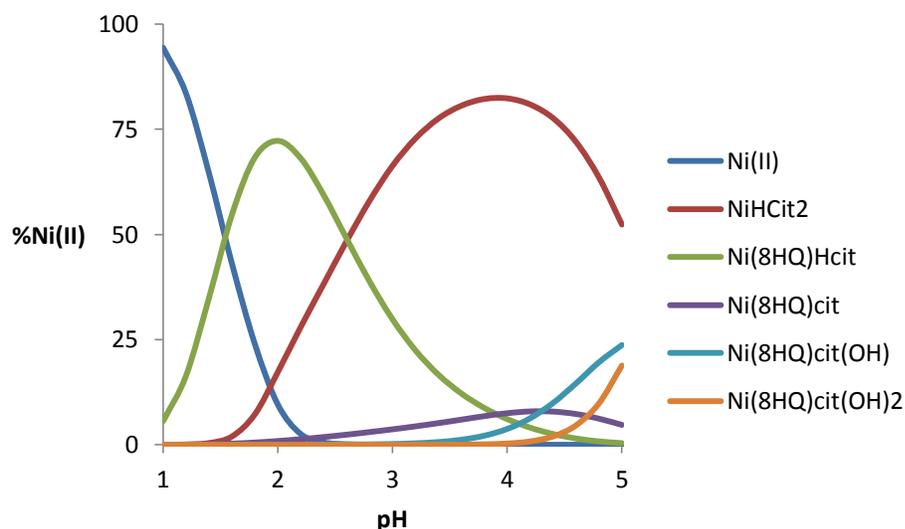
**Figura 35.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido cítrico,  $R = 1:1:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa que el complejo  $[Ni(8HQ)Hcit]^-$ , abunda en el intervalo  $1 \leq pH \leq 5$ , mientras que el complejo  $[Ni(8HQ)cit]^{2-}$  se forma en el intervalo  $3 \leq pH \leq 5$ , presente en menos proporción. Para el caso de las hidroxo especies  $[Ni(8HQ)(cit)(OH)]^{3-}$  y  $[Ni(8HQ)(cit)(OH)_2]^{4-}$  se forman a  $pH \geq 4$ . En el caso del complejo  $[NiH(cit)_2]^{3-}$ , éste es poco abundante y se forma a  $pH$  entre 2 y 4. Se observa una gran cantidad de Ni(II) libre a  $pH$  muy ácidos.



**Figura 36.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido cítrico,  $R = 1:2:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

Para el caso de la relación  $R = 1:2:1$ , se observa un comportamiento bastante similar al de la relación  $R = 1:1:1$ , mostrado en la **figura 32**, en este caso el complejo  $[Ni(8HQ)Hcit]$ , aumento su proporción ligeramente al igual que el resto de los complejos. Para el caso de la especie  $[Ni(8HQ)cit]^{2-}$  se forma en el intervalo  $3 \leq pH \leq 5$  en menor proporción.



**Figura 37.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido cítrico,  $R = 1:1:2$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

Finalmente cuando se duplica la concentración de ácido cítrico, se observa como aumenta marcadamente la proporción del complejo  $[Ni(8HQ)(cit)_2]^{3-}$  respecto a las dos relaciones anteriores; el aumento de la concentración de ácido cítrico favorece marcadamente la formación de ésta especie. Respecto al complejo  $[Ni(8HQ)Hcit]^-$ , se observa una disminución de su proporción, al igual que el resto de las especies presentes a  $pH \geq 4$ .

#### 5.2.4 Sistema ternario $H^+$ - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina- ácido fosfórico

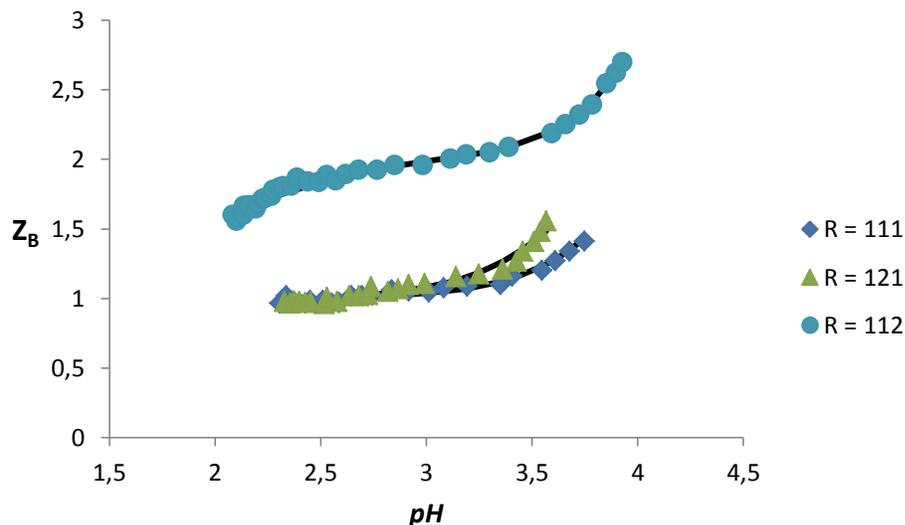
Finalmente para el caso del análisis de los datos del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido fosfórico, éstos fueron analizados empleando la función  $Z_B$ , con el empleo del programa LETAGROP. <sup>[117]</sup> El modelo que mejor ajusto los datos experimentales, fue suponer solo dos especies,  $[Ni(8HQ)(HPO_4)]^-$  y  $[Ni(8HQ)(PO_4)]^{2-}$ , la

**tabla 36**, muestra los valores de la constantes obtenidas para estas especies, en términos de  $\log \beta_{pqr}$ . Fueron empleadas tres relaciones  $R$  (Ni(II):8-HQ:ácido fosfórico).

**Tabla 36.** Constantes de formación de los complejos obtenidos del sistema  $H^+$  - Ni(II) - 8-hidroxiquinolina- ácido fosfórico (NaCl 1,0 M a 25°C).

Equilibrios	Especies	$\log \beta_{pqr}$
$Ni^{2+} + H8HQ + H_3PO_4 \rightleftharpoons [Ni(8HQ)(HPO_4)]^- + 3H^+$	(-3,1,1,1)	-4,0(1)
$Ni^{2+} + H8HQ + H_3PO_4 \rightleftharpoons [Ni(8HQ)(PO_4)]^{2-} + 4H^+$	(-4,1,1,1)	-7,63(5)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0,028

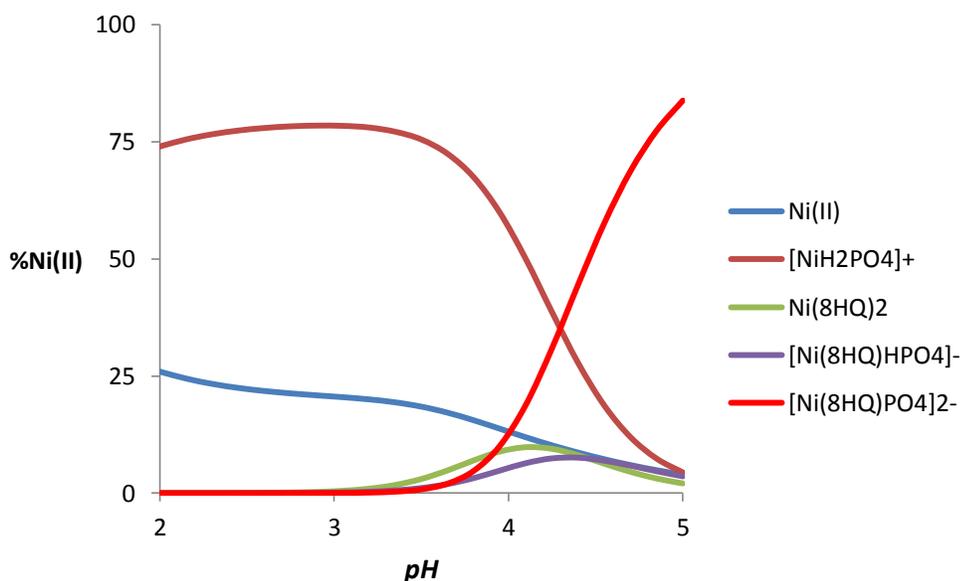
La **figura 38** se muestra la función  $Z_B(pH)$ , para el sistema  $H^+$  - Ni(II) - 8-hidroxiquinolina- ácido fosfórico, en las tres relaciones,  $R = 1:1:1$  ;  $1:2:1$  ;  $1:1:2$ .



**Figura 38.** Datos de  $Z_B(pH)$  para el sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolinaa- ácido fosfórico, (NaCl 1,0 M a 25°C) para las relaciones  $R = 1:1:1$  ;  $1:2:1$  ;  $1:1:2$ .

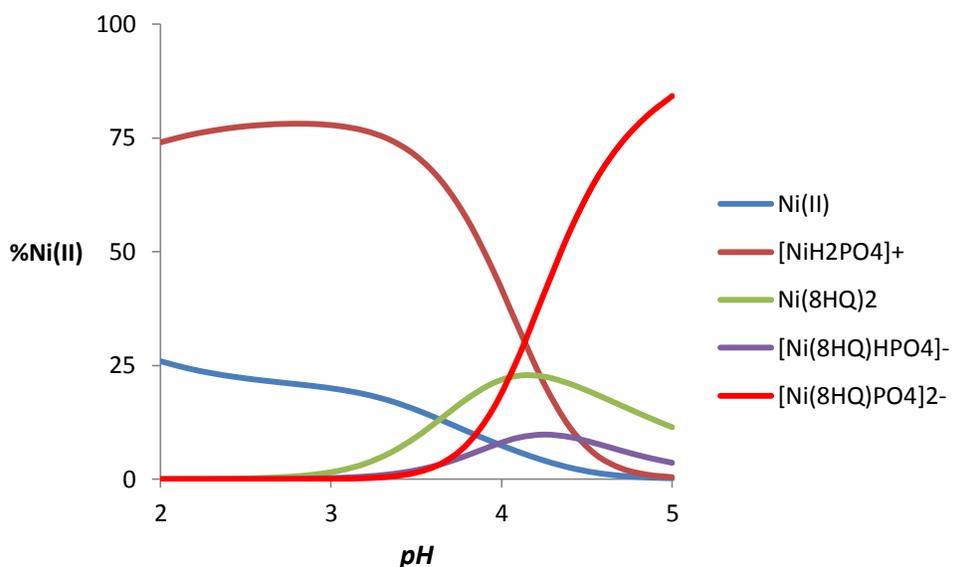
De esta gráfica anterior se observa, un comportamiento similar al del sistema anterior, para las relaciones  $R = 1:1:1$  y  $1:2:1$  las curvas se superponen entre sí, y para la relación  $R = 1:1:2$  la curva está separada de las curvas anteriores.

A partir de las constantes obtenidas y del modelo de especies propuesto, **tabla 36**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para este sistema ternario, **figuras 39 - 41**.



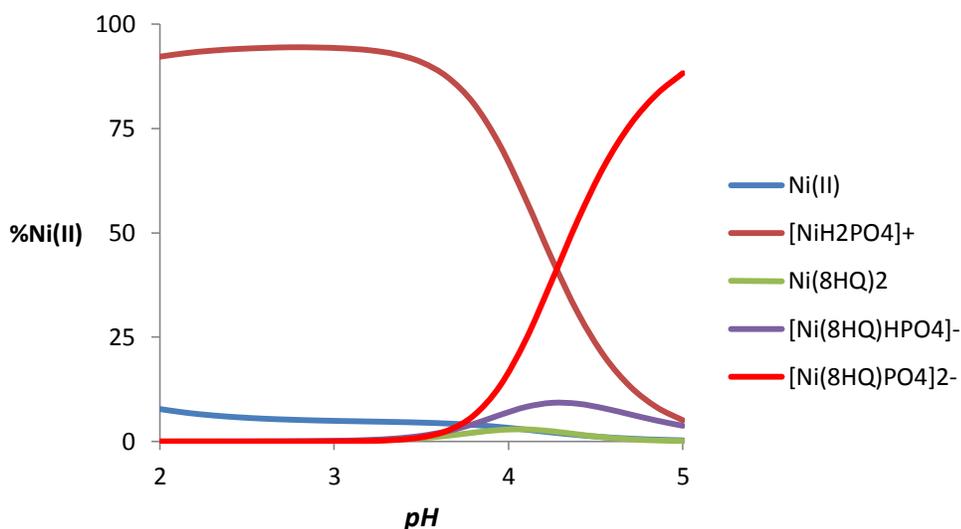
**Figura 39.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido fosfórico,  $R = 1:1:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa que el complejo  $[Ni(8HQ)PO_4]^{2-}$ , es la especie más abundante de este sistema y se forma en el intervalo  $4 \leq pH \leq 5$ , y compite con el complejo binario  $[NiH_2PO_4]^+$  que predomina marcadamente en todo el intervalo de trabajo. El resto de los complejos ternarios y el níquel libre, está en bajas cantidades.



**Figura 40.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup> - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido fosfórico,  $R = 1:2:1$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

Podemos observar de la figura anterior un comportamiento muy parecido al mostrado en la **figura 36**. La diferencia entre ambas figuras, es un ligero aumento en la proporción del complejo  $[\text{Ni}(\text{8HQ})\text{HPO}_4]^-$  y de la especie binaria  $\text{Ni}(\text{8HQ})_2$ , el resto de los complejos presentes mantienen su proporción.



**Figura 41.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ácido fosfórico,  $R = 1:1:2$  (NaCl 1,0 M a 25°C).

Finalmente cuando se duplica la concentración de ácido fosfórico, se observa un aumento en la proporción del complejo binario  $[NiH_2PO_4]^+$ , la especie  $[Ni(8HQ)PO_4]^{2-}$  no se ve modificada su concentración, pero para el resto de los complejos, ha disminuido marcadamente su proporción.

En forma comparativa la **tabla 37**, reúne los resultados de todos los sistemas ternarios estudiados en NaCl 1,0 M a 25 °C.

**Tabla 37.** Resultados de todos los sistemas ternarios estudiados en NaCl 1,0 M a 25 °C.

<b>Especies</b>	<b>Ni(II)-8HQ- ácido oxálico log <math>\beta_{pqrs}</math></b>	<b>Ni(II)-8HQ- ácido láctico log <math>\beta_{pqrs}</math></b>	<b>Ni(II)-8HQ- ácido cítrico log <math>\beta_{pqrs}</math></b>	<b>Ni(II)-8HQ- ácido fosfórico log <math>\beta_{pqrs}</math></b>
(-2,1,1,1)		5,93(4)		
(-3,1,1,1)	3,59(5)	1,9(1)	0,91(4)	-4,0(1)
(-4,1,1,1)	-0,14(6)	-1,93(5)	-3,0(1)	-7,63(5)
(-5,1,1,1)			-7,3(1)	
(-6,1,1,1)			-12,4 máx -11,9	
(-5,1,1,2)	1,9(1)			

De la tabla anterior solo puede decirse, que el sistema que presentó mayor cantidad de especies formadas, fue el Ni(II)-8HQ-ácido cítrico.

## 6. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de acidez de los ligandos 8-hidroxiquinolina, oxalato, lactato, citrato y fosfato. En su mayoría, los valores obtenidos son muy similares a los reportados en la literatura, lo cual habla de la alta reproducibilidad del método.
- Se obtuvo por primera vez, el valor de  $pK_a$  para la 8-Hidroxiquinolina en NaCl 1,0 M a 25 °C y éste es similar al reportado en la bibliografía en otras condiciones.
- En el sistema binario  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina, solo se formó una especie, el complejo  $NiC_2$ . Se logró determinar su constante de formación,  $\log \beta_{pqr} = -2,3$  (2).
- La única especie formada en el sistema  $H^+$ -8-Hidroxiquinolina, tiene una constante de pequeña magnitud, lo que sugiere un complejo bastante débil, infiriendo que la 8-hidroxiquinolina no es un ligando con buena capacidad coordinante, para el Ni(II).
- Se determinó la especiación y las correspondientes constantes de formación de los complejos formados, en el sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)-8HQ-ácido oxálico:  $[Ni(8HQ)(Ox)]^-$  ( $\log \beta_{pqrs} = 3,59(5)$ );  $[Ni(OH)(8HQ)(Ox)]^{2-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = -0,14(6)$ ) y el complejo  $[Ni(8HQ)(Ox)_2]^{2-}$  ( $\log \beta_{pqrs} = 1,9(1)$ ).
- Los complejos formados en el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8HQ-ácido oxálico, son débiles (poseen constantes de formación pequeñas).
- En el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8HQ-ácido oxálico, la formación de los complejos, no se ve marcadamente influenciada cuando se emplean las relaciones  $R = 1:1:1$  y  $1:2:1$ , pero para la relación  $R = 1:1:2$ , la misma favorece la formación de algunas de las especies.
- Se determinó la especiación y las correspondientes constantes de formación de los complejos formados, en el sistema ternario  $H^+$ -Ni(II)-8HQ-ácido láctico:

$\text{Ni(8HQ)(Lac)}$  ( $\log \beta_{\text{pqrs}} = 5,93(4)$ );  $[\text{Ni(8HQ)(Lac)(OH)}]^-$  ( $\log \beta_{\text{pqrs}} = 1,9(1)$ ) y el complejo  $[\text{Ni(8HQ)(Lac)(OH)}_2]^{2-}$  ( $\log \beta_{\text{pqrs}} = -1,93(5)$ ).

- Los complejos formados en el sistema  $\text{H}^+$ -Ni(II)-8HQ-ácido láctico, son débiles (poseen constantes de formación pequeñas).
- Se determinó la especiación y las correspondientes constantes de formación de los complejos formados, en el sistema ternario  $\text{H}^+$ -Ni(II)-8HQ-ácido cítrico:  $[\text{Ni(8HQ)(HCit)}]^-$  ( $\log \beta_{\text{pqrs}} = 0,91(4)$ );  $[\text{Ni(8HQ)(Cit)}]^{2-}$  ( $\log \beta_{\text{pqrs}} = -3,0(1)$ );  $[\text{Ni(8HQ)(Cit)(OH)}]^{3-}$  ( $\log \beta_{\text{pqrs}} = -7,3(1)$ ) y el complejo  $[[\text{Ni(8HQ)(Cit)(OH)}_2]^{4-}$  ( $\log \beta_{\text{pqrs}} = -12,4$  máx  $-11,9$ ).
- Los complejos formados en el sistema  $\text{H}^+$ -Ni(II)-8HQ-ácido cítrico, son débiles (poseen constantes de formación pequeñas).
- Se determinó la especiación y las correspondientes constantes de formación de los complejos formados, en el sistema ternario  $\text{H}^+$ -Ni(II)-8HQ-ácido fosfórico:  $[\text{Ni(8HQ)(HPO}_4)]^-$  ( $\log \beta_{\text{pqrs}} = -4,0(1)$ ) y  $[\text{Ni(8HQ)(PO}_4)]^{2-}$  ( $\log \beta_{\text{pqrs}} = -7,63(5)$ ).
- Los complejos formados en el sistema  $\text{H}^+$ -Ni(II)-8HQ-ácido fosfórico, son débiles (poseen constantes de formación pequeñas).
- Los bioligandos empleados como ligandos secundarios en el sistema binario Ni(II)-8HQ, mostraron baja capacidad coordinante.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1]. E. Mary Weeks, *Historia de los Elementos Químicos*, Imprenta Clarasó, Villarroel, 17, Barcelona (1949).
- [2]. Página web: John Emsley, Nature's Building Blocks.  
  
<http://www.lentech.es/periodica/elementos/ni.htm>. (Mayo 2015).
- [3] A. Mottana, R. Crespi, G. Liborio, *Minerales y Rocas, guías de la naturaleza*. Barcelona, Editorial GRIJALBO, 608 (1999).
- [4]. N.V. Sidgwick, *Los elementos químicos y sus compuestos*. 1° Ed., Editorial Aguilar, S.A., Madrid (1956).
- [5] T. Kiss, E. Kiss, *Inorg. Chem. Acta*, 283, 202-210 (1998).
- [6] H. Sakurai, *Coord. Chem. Rev.*, 226, 187- 198 (2002).
- [7] M. Melchior, J.S. Rettig, *Inorg. Chem.*, 40 (18), 4686-4690 (2001).
- [8] J. Dunnick, M Elwell, A Radovsky, J Benson, F Hahn, K Nikula, E Barr, C Hobbs. *Comparative Carcinogenic Effects of Nickel Subsulfide, Nickel Oxide, or Nickel Sulfate Hexahydrate Chronic Exposures in the Lung. Cancer Res.*, 55, 5251–5256 (1995).
- [9] D. Beyersmann, H Andrea. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. *Arch. Toxicol.*, 82, 493–512 (2008).
- [10] L. Veliz, J Martínez, M Araujo, F Brito, G Lubes, M Rodríguez, V Lubes. *Estudio de la hidrólisis del ión Níquel (II) y de la formación de los complejos de Níquel(II) con los ácidos Picolínico y Dipicolínico en NaCl 1,0 mol. dm<sup>-3</sup> a 25°C. Avances en Química*, 6(1), 3-8 (2011).
- [11]. J.A. Bolzan, *An. Asoc. Quim. Argent.* 52, 183 (1964).
- [12]. D.D Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3644 (1964).

- [13]. K.A Burkov, *Acta Chem.Scand*, 19,14 (1965).
- [14]. H. Ohtaki, G. Biederman, *Bull. Chem. Soc .Japan*, 44,1822,(1971).
- [15]. K.H. Gayer, A.B. Garret, *J. Am., Chem. Soc*, 71, 2973 (1949).
- [16]. Luis Veliz, *Estudio de la formación de complejos de níquel (II) con los ácidos picolínico y dipicolínico en disolución acuosa (NaCl 1,0 M, 25 °C)*. TEG, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
- [17]. G.B Kolski, N.K. Kildahl, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 8, 1211 (1969).
- [18]. T. Kawai, H. Otsuka, H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3753 (1973).
- [19] Página web: Merck Millipore Corporation.  
[http://www.merckmillipore.com/VE/es/product/8Hidroxiquinole%C3%ADna,MDA\\_CHEM-107098#anchor\\_MSD](http://www.merckmillipore.com/VE/es/product/8Hidroxiquinole%C3%ADna,MDA_CHEM-107098#anchor_MSD) (Mayo 2015).
- [20] C. Escolano, P. Mirón, C. Vázquez, *Química Farmacéutica I*. Tomo 1. Página web:  
[https://books.google.co.ve/books?id=TGj6Jd3VXyC&pg=PA264&lpg=PA264&dq=sintesis+de+8hidroxiquinolina&source=bl&ots=NljZalvEeM&sig=\\_uwoBa4DfcqtCuAvD8fcgsv3peY&hl=es&sa=X&ei=9KZYVefrOsKeNpK1gLgC&ved=0CCIQ6AEwAQ#v=onepage&q=sintesis%20de%208hidroxiquinolona&f=false](https://books.google.co.ve/books?id=TGj6Jd3VXyC&pg=PA264&lpg=PA264&dq=sintesis+de+8hidroxiquinolina&source=bl&ots=NljZalvEeM&sig=_uwoBa4DfcqtCuAvD8fcgsv3peY&hl=es&sa=X&ei=9KZYVefrOsKeNpK1gLgC&ved=0CCIQ6AEwAQ#v=onepage&q=sintesis%20de%208hidroxiquinolona&f=false) (Mayo 2015)
- [21] V. Prachayasittikul, S. Prachayasittikul, S. Ruchirawat, V. Prachayasittikul, 8-Hydroxyquinolines: a review of their metal chelating properties and medicinal applications, *Drug Des Devel Ther.*, 7: 1157–1178 (2013).
- [22] William Sanoja, José Daniel Martínez, Mary Lorena Araujo, Felipe Brito, Lino Hernández, Edgar Del Carpio, Vito Lubes, Stability constants of mixed ligand complexes of vanadium(III) with 8-hydroxyquinoline and the amino acids glycine, proline,  $\alpha$ -alanine and  $\beta$ -alanine, *Journal of Molecular Liquids* 197 223–225 (2014).
- [23] Luis A. Guzmán, José Daniel Martínez, Mary Lorena Araujo, Felipe Brito, Edgar del Carpio, Lino Hernández, Vito Lubes, Formation constants for the ternary complexes of vanadium(III), 8-hidroxyquinoline, and the amino acids histidine, cysteine, aspartic and glutamic acids, *Journal of Molecular Liquids* 200 259–262, (2014).

- [24] Leydi Erika Sarmiento, Mildred Rodríguez, Lorenzo Echevarria, Vito Lubes, *Speciation of the Vanadium(III) Complexes with 1,10-Phenanthroline, 2,2-Bipyridine, and 8-Hydroxyquinoline*, *J Solution Chem.*, 39: 1484–1491 ((2010).
- [25] M. Alafandy, R. Willem, B. Mahien, *Inorg. Chim. Acta*, 255, 175 (1997).
- [26] J. Tsau, S. Matsouo, P. Clerc, R. Benoit, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1039 (1967).
- [27] H. Beyer, E. Wolfgang, *Manual de Química Orgánica*. Editorial REVERTÉ, 348. (1997).
- [28] Página web: Merck Millipore Corporation.  
[http://www.merckmillipore.com/VE/es/product/%C3%81cidoox%C3%A1lico,MDA\\_CHEM-816144](http://www.merckmillipore.com/VE/es/product/%C3%81cidoox%C3%A1lico,MDA_CHEM-816144) (Mayo 2015).
- [29]. Joseph M. Machado, *Estudio de formación de complejos ternarios de v(III) con ácido 6- metilpicolínico en componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular, TEG, Fac. de Ciencias, UCV* (2012).
- [30]. L.G. Wade, Jr. *Química Orgánica*. 5° Ed, Editorial Prentice Hall, Madrid – España (2004).
- [31]. S. Glab, M. Maj-Zurawska, *Anal. Chim. Acta*, 273, 493 (1993).
- [32]. R. Kettler, D. Palmer, D. Wesolowski, *J. Solution Chem.*, 20,905 (1991)
- [33]. J. Fuentes, R. Rebozo, A. Rodríguez, *Polyhedron*,8, 1365, 2693 (1989).
- [34]. J. Cruywagen, J. Heyns, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,1857 (1986).
- [35]. G. Jackson, A. Cosgrove, *S. Afr. J. Chem.*, 35, 93 (1982).
- [36] J. Kotz, M. Treichel, G. Weaver, *Química y Reactividad Química*, Quinta edición, 450 (2004).
- [37] Página web: ACOFARMA.

<http://www.acofarma.com/admin/uploads/descarga/1484eccd9cb63a6416d7d8ce39607058bddb88369da0/main/files/Acido%20Lactico.pdf> (Mayo 2015).

[38]. Profesor en línea. <http://www.profesorenlinea.cl/Ciencias/acidolactico.htm> (Noviembre 2010). Tomado de la ref. 29.

[39]. *The Body's alternative energy source*, (2006). Tomado de la ref. 27. <http://tubuenasalud.blogspot.com/2006/05/acido-lctico-la-energa-alternativa-del.html> (Noviembre 2010).

[40]. Petit L., Powell K., *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, UK, (1999).

[41]. M. Hlaibi, S. Chapelle, M. Benaissa, *Inorg. Chem.*, 34, 4434 (1995).

[42]. J. Cruywagen, L. Kruger, E. Rohwer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 105 (1993).

[43]. E. Marklund, S. Sjoberg, L. Ohman, *Acta Chem. Scand.*, A40, 367 (1986).

[44]. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*. Oxford University Press. Primera edición. 1345-1346 (2001).

[45]. Página web: Merck Millipore Corporation. [http://www.merckmillipore.com/VE/es/product/%C3%81cidoc%C3%ADtrico,MDA\\_CHEM-100241#anchor\\_MSD](http://www.merckmillipore.com/VE/es/product/%C3%81cidoc%C3%ADtrico,MDA_CHEM-100241#anchor_MSD) (Mayo 2015).

[46]. Página de Bedri; Oviedo Principado de Asturias (2003). [http://www.bedri.es/Libreta\\_de\\_apuntes/A/AC/Acido\\_citrico.htm](http://www.bedri.es/Libreta_de_apuntes/A/AC/Acido_citrico.htm) (Noviembre 2010). Tomado de la ref. [29].

[47]. Enciclopedia y monografías libres. Página web: <http://www.monografias.com/trabajos17/acido-citrico/acido-citrico.shtml> (Noviembre 2010). Tomado de la ref. [29].

[48]. C. de Stefano, A. Gianguzza, D. Piazzese, *Anal. Chim. Acta*, 398, 103 (1999).

[49]. J. Findlow, J. Duffield, D. Williams, *Chem. Speciation Bioavail.*, 2, 3 (1990).

[50]. G. Jackson, J. du Toit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1463 (1991).

- [51]. M. Venturini, G. Berthon, *J. Inorg. Biochem.*, 37, 69 (1989).
- [52]. D. Raymond, J. Duffield, D. Williams, *Inorg. Chim. Acta*, 140, 309 (1987).
- [53]. L. Ohman, S. Sjoberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2513 (1983).
- [54]. K. Rajan, S. Mainer, N. Rajan, J. Davis, *J. Inorg. Biochem.*, 14, 339 (1981).
- [53]. P. Kiss, D. Buglyo, Sanna, G. Micera, *Inorg. Chim. Acta*, 239, 145 (1995).
- [54]. C. Christie, D. Cummins, D. Williams, *J. Inorg. Biochem.*, 42, 273 (1991).
- [55]. Página web: ACOFARMA.  
<http://www.acofarma.com/admin/uploads/download/14869f3809d02491af7f2e824a022d0168cfe8eac088/main/files/Acido%20fosforico.pdf> (Mayo 2015)
- [56]. F. Rojas. *Estudio de los complejos ternarios de vanadio(III) con 2,2'-bipiridina y los componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
- [57]. Gonzales, M., Juan, M. Curso de Biomoléculas, página personal.  
<http://www.ehu.es/biomoleculas/buffers/buffer1.htm> (Noviembre 2010). Tomado de la referencia [29].
- [58]. J. Duffield, K. Edwards, D. Evans, *J. Coord. Chem.*, 23, 277 (1991).
- [59]. A. Ivakin, E. Voronova, *Zhur. Neorg. Khim.*, 18, 885(E:465) (1973).
- [60]. J. Hershey, M. Fernandez, F. Millero, *J. Solution Chem.*, 18, 875 (1989).
- [61]. J. Calataud, P. Falco, R. Albert, *Analyst*, 112, 1063 (1987).
- [62]. G. Jackson, K. Voyi, *S. Afr. J. Chem.*, 41, 17 (1988)
- [63]. A. Ilyasova, M. Saubekova, *Zhur. Neorg. Khim.*, 28, 589 (330) (1983).

- [64]. A. Vacca, A. Sabatini, L. Bologni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1246 (1981).
- [65]. S. Bruckenstein, D. Nelson, *J. Chem. Eng. Data*, 6, 605 (1961).
- [66]. N. Aa R. Nagar, *J. Inorg. Biochem.*, 40, 349 (1990).
- [67]. S. Abbasi, B. Bhat, R. Sigh, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12, 391 (1976).
- [68]. H. Steger, A. Corsini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1621 (1973).
- [69]. M. Boumezioud, C. Tondre, P. Lagrange, *Polyhedron*, 7, 513 (1988).
- [70]. A. Yoneda, T. Azumi, *Chem. Lett.*, 1191 (1984).
- [71]. R. Stevenson, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 39, 1354 (1967).
- [72]. D. Fleischer, H. Freiser, *J. Phys. Chem.*, 63, 260 (1959).
- [73]. H. Irving, H. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, 2910, 3494 (1954).
- [74]. L. van Uitert, W. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 375 (1954).
- [75]. W. Johnston, H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5239 (1952).
- [76]. L. Maley, D. Mellor, *Australian J. Sci. Res., A*, 2; 92; 579 (1949).
- [77]. J. Peñuela. *Estudios de la hidrólisis y la formación de complejos de Níquel (II) con los ácidos oxálico y malónico en solución acuosa (NaCl 1,0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. 2009.
- [78]. G. Manku, A. Bhat, B. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2533 (1969).
- [79]. P. Reddy, V. Rao, *Polyhedron*, 4, 1603 (1985).
- [80]. J. Fuentes, R. Rebozo, A. Rodriguez, *Polyhedron*, 8, 1365, 2693 (1989).

- [81]. R. Murai, K. Kurakane, T. Sekine, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*,49,335 (1976).
- [82]. H. Azab, A. Hassan, *Monatsh.Chem.*,124, 267 (1993).
- [83]. Baeyens B., Bradbury M.H., Hummel W., *Journal of Solution Chemistry*, vol. 32, No. 4 (2003).
- [84]. I. Kruhac, B. Grabaric, I. Filipovic, *Croat. Chem. Acta*, 48, 119 (1976).
- [85]. J. Savic, M. Savic, I. Filipovic, *Croat. Chem. Acta*, 44, 305 (1972).
- [86]. H. Thun, W. Guns, F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, 37, 332 (1967).
- [87]. Alejandro Pérez, Lino Hernández, Edgar Del Carpio, Vito Lubes, *Solution equilibria and stabilities of binary and ternary Nickel(II) complexes with picolinic acid and small blood serum bioligands*, *Journal of Molecular Liquids* 194 193–197 (2014).
- [88]. J. Barnes, P. Bristow, *J. Less Common Metals*, 22, 463 (1970).
- [89]. P. Daniele, G. Ostacoli, P. Amico, *Talanta*, 25, 177 (1978).
- [90]. A. Kereichuk, I. Churikova, *Zhur. Neorg. Khim.*, 17, 9, 2486 (1972).
- [91]. G. Hedwig, J. Liddle, R. Reeves, *Australian J. Chem.*, 33, 1685 (1980).
- [92]. E. Campi, G. Ostacoli, M. Meirone, G. Saini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 553 (1964).
- [93]. N. Li, A. Lindenbaum, J. White, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 122 (1959).
- [94]. S. Patra, S. Pani, *J. Indian Chem. Soc.*, 32, 572 (1957).
- [95] P. Migal, A. Sychev, *Zhur. Neorg. Khim.*, 3, 314 (1958).
- [96]. R. Taylor, H. Diebler, *Bioinorg. Chem.*, 6, 247 (1976).

- [97]. C. Frey, J. Stuehr, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8898 (1972).
- [98]. D. Banerjea, T. Kaden, H. Sigel, *Inorg. Chem.*, 20, 2586 (1981).
- [99] R. Chang, *Química General*, México D. F., México: Mc-Graw Hill Interamericana Editores, S. A. (2002).
- [100] Whitten, K., R. Davis, M. Peck, G. Stanley, *Química*. México D. F., México: Cenage Learning editores S. A. (2008).
- [101] I. Levine, *Fisicoquímica*, vol. 1. Madrid, España: Mc-Graw Hill Interamericana Editores, S. A. (2004).
- [102] A. Kumar, V. S. Patwardhan, *Activity Coefficients in mixed aqueous electrolyte solutions with a common ion*. AIChE Journal, 793-796 (1992).
- [103] H. P. Meinsser, J. W. Tester. *Activity Coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop, 11, 128-133 (1972).
- [104] N. Gilbert Lewis, Merle Randall, *Thermodynamics*. Mac-Graw-Hill Book Co., New York, p. 367 (1923).
- [105]. P. Debye, E. Hückel, *PhysikalischeZeitschrift*, 24, 185–206 (1923).
- [106]. K. S. Pitzer, *Thermodynamics*, International Edition, McGraw-Hill. Singapur, P. 254 (1995).
- [107]. D. Shoemaker, C. Garland, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill: New-York. (1968).
- [108]. A. R. Gupta, *Thermodynamics of electrolytes in mixed solvent. Application of Pitzer's thermodynamic equation to activity coefficients of 1:1 electrolytes in methanol-water mixtures*. The Journal of Physical Chemistry, 83, 2986-2990 (1979).
- [109]. J. L. Córdova, *Equivalente químico. Contactos*, vol. II, núm. 6, 44-52 (1985).
- [110]. J. D. Martínez, *Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos, Trabajo ascenso a la categoría de Asistente*, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).

- [111]. G. Biedermann, L. Sillén. *Arkiv Kemi*. 5, 425 (1953).
- [112]. D.F. Shriver & P.W. Atkins, *Química Inorgánica*, Mac Graw Hill, 4ta edición, p. 219, (2008).
- [113]. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
- [114]. M.L Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta,  $V_2O_3^{3+}$  con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*. Trabajo de Ascenso a la categoría Prof. Asociado, Facultad de Ciencias, UCV (2002).
- [115]. G. H. Jeffery, J. Bassett, *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. Reino Unido: Longman Group UK Limited (1989).
- [116]. G. Biedermann, L. Sillén. *The hydrolysis of metal ions. IV. Liquid-junction potentials and constancy of activity factors in  $NaClO_4-HClO_4$  ionic medium*. *Ark. Kemi*, 5, 425-540 (1952).
- [117]. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).

## 8. ANEXOS

### 8.1 Símbolos

<b>H, B, C, L</b>	Concentraciones totales (analíticas) de $H^+$ , $Ni^{+2}$ , ligando principal (8-hidroxiquinolina) y ligando secundario (oxalato, lactato, citrato o fosfato)
$h, b, c, l$	Concentraciones en equilibrio de $H^+$ , metal, ligando principal, ligando secundario.
8HQ	8-hidroxiquinolina
$\beta_{p0r}$	Constante de acidez del ligando
$\beta_{pqr}$	Constante de estabilidad de un complejo binario.
$\beta_{pqrs}$	Constante de estabilidad de un complejo ternario.
$emf(H)$	Fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila [4]
$E_0$	Potencial estándar (mV)
EV	Electrodo de vidrio, pila [4]
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida // pila [4]
M	mol/L
mM	milimol/L
$pH$	$-\log h$
$^{\circ}C$	Grados centígrados
Pila	REF// <b>S</b> / EV

REF	Semipila de referencia, pila [4]
$\sigma$	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
<b>S</b>	Disolución problema en la celda de reacción, pila
U	Suma de mínimos cuadrados
Z <sub>C</sub>	Nº medio de H <sup>+</sup> disociados por mol de ligando (H <sub>2</sub> C)
Z <sub>B</sub>	Nº medio de H <sup>+</sup> disociados por mol de metal (Ni <sup>2+</sup> )

## 8.2 Tablas de datos para la determinación del $pK_a$ del sistema $H^+$ -8HQ en NaCl 1,0 M a 25°C

**Tabla 38.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$  - 8-hidroxiquinolina en la determinación 1.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	387,7	6	370,2	12	336,3
2	382,2	8	362,6	14	297
4	376,1	10	351,8	14,5	263,3

**Tabla 39.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$  - 8-hidroxiquinolina en la determinación 1.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	357,8	9,5	273,2	10,8	178	11,9	138,8
1	353,5	9,7	260,4	10,9	171,4	12	135,2
2	350,6	9,9	244,7	11,1	165,9	12,1	131,6
3	347	10	232,6	11,2	162,6	12,3	123,1
5	337,1	10,1	219,4	11,3	157,9	12,4	119,3
6	331	10,2	209,8	11,4	154,2	12,7	104,3
7	323,4	10,4	199,3	11,6	149,6	12,8	101,4
8	311,6	10,5	190,3	11,7	145,9	12,9	93,5
8,5	303,3	10,6	185	11,8	142,6	13	79,6
9	293,3						

**Tabla 40.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$  - 8-hidroxiquinolina en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	392,2	6	372,7	12	337
2	386,5	8	364,7	14	301,8
4	380,5	10	353,8	14,5	263,2

**Tabla 41.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -8-hidroxiquinolina en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	358,9	9,3	285,2	10,4	195,8	11,7	138,6
1	355,5	9,5	275,7	10,5	189,6	11,8	135,6
2	351,8	9,6	269	10,6	184,1	11,9	132,7
3	347,5	9,7	258	10,7	180	12,1	127
5	338,5	9,8	253,2	10,8	174,5	12,3	117,6
6	332,3	9,9	241,8	10,9	170,3	12,6	104,5
7	324,3	10	228,7	11,1	162,6	12,8	87,1
8	312,4	10,1	217,2	11,3	157	12,9	74
8,5	306,5	10,2	207,9	11,5	149,9	13	10,5
9	295,4	10,3	199,6				

### 8.3 Tablas de datos para la determinación del pKa del sistema $H^+$ -Oxalato en NaCl 1,0 M a 25°C

**Tabla 42.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Oxalato en la determinación 1.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	395,4	6	374,4	12	339,2
2	388,8	8	365,8	14	306,5
4	381,8	10	355,5	14,5	281,6

**Tabla 43.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Oxalato en la determinación 1.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	353,2	6,5	311,9	8,7	261,2	9,7	213,6
1,0	349,4	7,0	304,4	8,9	252,1	9,8	206,2
2,0	345,2	7,5	293,2	9,0	247,9	10,0	183,5
3,0	340,4	7,7	289,6	9,1	245,8	10,2	140,3
4,0	334,4	7,9	285,5	9,3	235,9	10,3	105,4
5,0	327,4	8,2	276,9	9,5	227,0	10,4	58,0
6,0	317,9	8,5	267,0	9,6	220,6	10,5	-51,5

**Tabla 44.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Oxalato en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	395,9	6	375,4	12	340
2	389,7	8	367,1	14	304,4
4	382,9	10	356,1	14,5	274,9

**Tabla 45.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Oxalato en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	354,1	7	302,7	8,6	260,7	9,7	205
1	350,4	7,2	297,8	8,8	253,8	9,8	199,7
2	345,8	7,4	295,5	9	243,1	9,9	182,4
3	340,7	7,6	286,8	9,2	237,2	10	155,1
4	334,5	7,8	284,1	9,4	228,2	10,1	154,4
5	327,1	8	278,6	9,5	221,9	10,3	102,8
6	317,6	8,2	272,9	9,6	218,3	10,6	-31,8
6,5	311,2	8,4	267,9				

#### 8.4 Tablas de datos para la determinación del pKa del sistema $H^+$ -Lactato en NaCl 1,0 M a 25°C

**Tabla 46.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Lactato en la determinación 1.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	393,9	6	375,4	12	340,2
2	389	8	366,8	14	306,1
4	382,4	10	356,6	14,5	277,3

**Tabla 47.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Lactato en la determinación 1.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	351,7	5,5	310,1	7,5	269,8	9,2	221,4
1	346,6	6	301,8	7,8	260,6	9,4	212,1
2	341,6	6,5	292,3	8	256,3	9,6	198,6
3	334,7	6,8	285,7	8,3	247,7	9,7	191,6
4	327,4	7	281,3	8,5	243,1	10	154,7
5	317,1	7,2	276,4	8,9	230,3	10,2	85,7
						10,3	-51,4

**Tabla 48.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$  - Lactato en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	399,5	6	378,2	12	342,7
2	392,7	8	369,8	14	309,3
4	385,7	10	357,9	14,5	284,5

**Tabla 49.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Lactato en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	353,0	6,5	296,3	8,4	247,4	9,7	198,9
1,0	348,3	6,8	289,1	8,6	242,3	9,9	185,4
2,0	343,3	7,1	281,8	8,9	233,4	10,1	163,0
3,0	336,9	7,3	276,2	9,0	231,7	10,3	112,5
4,0	329,4	7,6	268,9	9,3	220,1	10,4	84,1
5,0	319,9	7,8	262,8	9,5	210,3	10,5	43,5
5,5	313,0	8,0	259,0	9,6	207,8	10,6	-52,9
6,0	305,7	8,2	253,4				

### 8.5 Tablas de datos para la determinación del pKa del sistema $H^+$ -Citrate en NaCl 1,0 M a 25°C

**Tabla 50.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$  - Citrato en la determinación 1.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	395,1	6	375,6	12	341,2
2	389,5	8	367,3	14	307,7
4	382,8	10	356,7	14,5	289,4

**Tabla 51.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Citrato en la determinación 1.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	307,1	4,4	238,1	7,2	185,5	9,6	125,1
1,0	295,3	4,7	233,2	7,5	180,3	9,8	117,2
2,0	279,5	5,0	227,4	7,8	173,9	9,9	107,5
2,5	272,6	5,3	222,9	8,1	167,2	10,0	103,7
3,0	263,3	5,7	215,3	8,4	159,4	10,2	88,2
3,2	260,5	6,0	208,7	8,7	151,9	10,3	73,5
3,5	255,0	6,3	204,2	9,0	145,3	10,4	60,6
3,8	250,1	6,6	198,3	9,3	136,8	10,5	-75,2
4,1	243,7	6,9	192,4	9,5	127,6		

**Tabla 52.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$  - Citrato en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	396,5	6	376,1	12	342,4
2	390,5	8	368,3	14	308,1
4	383,9	10	357,7	14,5	281,1

**Tabla 53.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Citrato en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	306,6	4,3	238,1	7	186,9	9,5	125,1
1	293,5	4,6	232,2	7,4	179,5	9,6	118,6
1,5	286,5	4,9	227	7,7	171,9	9,7	116

2	277,9	5,2	221	7,9	167,7	9,8	108,4
2,5	270,7	5,5	215,4	8,1	164,6	10	95,9
2,8	264,2	5,8	210	8,5	153,5	10,1	89
3,1	258,7	6,1	204,4	8,8	147,3	10,2	70,5
3,4	254,4	6,4	198,8	9,1	138	10,3	43,9
3,7	249,9	6,7	192,6	9,2	136,2	10,4	-61,6
4	243,1						

### 8.6 Tablas de datos para la determinación del pKa del sistema H<sup>+</sup>-Fosfato en NaCl 1,0 M a 25°C

**Tabla 54.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de E<sub>0</sub> y J, para el sistema H<sup>+</sup> - Fosfato en la determinación 1.

V <sub>NaOH</sub>	E	V <sub>NaOH</sub>	E	V <sub>NaOH</sub>	E
0	396,9	6	376,5	12	341,5
2	390,2	8	367,9	14	307,2
4	383,9	10	357,3	14,5	285,3

**Tabla 55.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema H<sup>+</sup>-Fosfato en la determinación 1.

V <sub>NaOH</sub>	E						
0	324,7	3,4	155,9	5,5	71,8	7	-96,7
1	313,1	3,5	146,6	5,7	64,7	7,1	-106,4
1,5	306	3,6	139,7	5,8	60,8	7,2	-119
2	295,3	3,7	136,4	6	49,6	7,3	-122,8
2,5	276,5	3,9	123,6	6,1	47	7,5	-135
2,7	266,3	4,1	117,2	6,3	38,7	7,7	-142,6
2,8	252,8	4,3	110	6,4	25,5	7,9	-146,7
2,9	246,2	4,5	101,7	6,5	16,7	8	-154,6
3	234,6	4,6	99,5	6,6	1,6	8,2	-159,6
3,1	210,3	4,8	93	6,7	-11,6	8,3	-162,1
3,2	185,6	5	86,3	6,8	-60	8,4	-165,4
3,3	167,4	5,3	75,9				

**Tabla 56.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$  - Fosfato en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	394,4	6	377	12	341,4
2	391,1	8	368,5	14	302,4
4	984,5	10	357,9	14,5	265,2

**Tabla 57.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Fosfato en la determinación 2.

$V_{NaOH}$	E								
0	325,2	2,9	229,5	4,1	109	5,9	44,7	6,9	-113,6
0,6	319,4	3	211,8	4,3	103,9	6,1	33,3	7	-119,2
1,2	311,7	3,1	178,7	4,5	97	6,2	28,2	7,1	-123,1
1,5	306,2	3,2	162,4	4,7	90,7	6,3	6,9	7,2	-131,1
1,8	299,3	3,3	147,2	4,9	82,3	6,4	-4,6	7,4	-142,8
2,1	291,5	3,4	142,5	5,1	78,4	6,6	-67,8	7,6	-149,1
2,3	286,1	3,6	130,6	5,3	70,3	6,7	-84,6	7,9	-157,2
2,5	276,5	3,8	120,4	5,4	68,5	6,8	-99,2	8,1	-163,9
2,7	263,5	4	113,1	5,7	55,7				

### 8.7 Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad del complejo binario del sistema $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en NaCl 1,0 M a 25°C

**Tabla 58.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 1 de la relación  $R=1:1$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	398,9	6	378,3	12	342,5
2	392,5	8	369,9	14	305
4	385,7	10	358,8	14,5	266

**Tabla 59.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 1 de la relación  $R=1:1$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	271,1	0,6	238,2
0,1	254,9	0,8	234,4
0,2	246,4	0,9	231,1
0,4	242,3	1,1	229,3

**Tabla 60.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 2 de la relación  $R=1:1$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	399,2	6	378,4	12	343
2	392,5	8	369,9	14	306,3
4	385,6	10	358,4	14,5	270,9

**Tabla 61.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 2 de la relación  $R=1:1$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	273,3	0,4	245,0	0,8	236,7
0,1	259,5	0,5	240,9	0,9	233,8
0,2	256,0	0,6	239,1	1,0	230,9
0,3	249,2	0,7	237,2		

**Tabla 62.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 1 de la relación  $R=1:2$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	399,7	6	379,5	12	344,4
2	393,2	8	370,8	14	311,2
4	286,8	10	360,1	14,5	276,4

**Tabla 63.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 1 de la relación  $R=1:2$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	278,9	0,4	257	0,7	251,4
0,1	269,9	0,5	254,4	0,8	250
0,2	265,8	0,6	251,9	0,9	248,9
0,3	259				

**Tabla 64.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 2 de la relación  $R=1:2$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	400,7	6	378,9	12	343
2	393,6	8	370,6	14	306,3
4	386,6	10	360	14,5	270,9

**Tabla 65.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 2 de la relación  $R=1:2$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	278,1	0,5	254,7	0,8	250,5
0,1	270,5	0,6	253,7	0,9	252,8
0,2	263,8	0,7	252,2	1,0	252
0,3	260,8				

**Tabla 66.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 1 de la relación  $R=1:4$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	401,2	6	380,9	12	346,5
2	395,2	8	372,6	14	312,4
4	388,4	10	361,7	14,5	287,9

**Tabla 67.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 1 de la relación  $R=1:4$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	288	0,4	269,7	0,8	264,8
0,1	280	0,5	267,5	0,9	264
0,2	277,8	0,6	265,2	1	263,5
0,3	271,5	0,7	265	1,1	263

**Tabla 68.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 2 de la relación  $R=1:4$ .

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	400,7	6,0	380,0	12,0	344,3
2,0	394,1	8,0	371,7	14,0	308,4
4,0	387,2	10,0	361,0	14,5	280,0

**Tabla 69.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina en la determinación 2 de la relación  $R=1:4$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	287	0,3	272,8	0,6	265,6	0,9	261,8
0,1	282,9	0,4	270,8	0,7	263,8	1	261,3
0,2	278,5	0,5	266,5	0,8	262,5	1,1	260,6

### 8.8 Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad de los complejos ternarios del sistema $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en NaCl 1,0 M a 25°C

**Tabla 70.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0	406,7	6	386,1	10	366	14	306,7
2	400,4	8	376,7	12	349,5	14,5	258,2
4	393,7						

**Tabla 71.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E								
0,0	352,2	1,2	343,8	2,4	333,2	3,6	316,5	4,9	272,2
0,2	350,7	1,4	342,5	2,6	331,0	3,8	310,9	5,1	257,4
0,4	349,5	1,6	340,8	2,8	328,5	4,0	307,9	5,3	246,5
0,6	348,2	1,8	338,8	3,0	325,5	4,2	303,8	5,4	243,2
0,8	347,0	2,0	337,0	3,2	322,8	4,4	295,8	5,6	237,9
1,0	345,3	2,2	335,2	3,4	320,1	4,6	287,5	5,7	234,5

**Tabla 72.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	408,8	6,0	388,1	12,0	352,5
2,0	402,5	8,0	379,3	14,0	317,1
4,0	395,7	10,0	368,3	14,5	284,4

**Tabla 73.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E								
0,0	352,5	1,2	344,9	2,4	332,7	3,6	314,3	4,8	267,2
0,2	351,2	1,4	343,2	2,6	330,2	3,8	309,6	5,0	257,2
0,4	350,5	1,6	341,3	2,8	327,6	4,0	304,8	5,2	244,7
0,6	349,0	1,8	338,5	3,0	325,4	4,2	298,1	5,4	239,1
0,8	348,2	2,0	336,7	3,2	321,7	4,4	292,8	5,6	234,7
1,0	346,2	2,2	335,5	3,4	318,6	4,6	282,6	5,8	232,8

**Tabla 74.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 1 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	411,2	6,0	389,4	12,0	351,8
2,0	404,4	8,0	380,1	14,0	311,4
4,0	397,2	10,0	368,6	14,5	231,6

**Tabla 75.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 1 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	352,4	1,6	340,6	3,2	323,4	4,6	288,6
0,2	350,5	1,8	338,5	3,4	319,8	4,8	275,3
0,4	349,5	2,0	337,4	3,6	316,6	5,0	265,7
0,6	348,3	2,2	335,2	3,8	312,3	5,2	259,4
0,8	347,0	2,4	332,7	4,0	306,4	5,4	254,6
1,0	345,4	2,6	330,9	4,2	302,4	5,6	251,2
1,2	343,9	2,8	328,2	4,4	295,9	5,8	248,8
1,4	342,3	3,0	325,6				

**Tabla 76.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 2 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	401,9	6,0	381,8	12,0	347
2,0	395,6	8,0	372,8	14,0	313,1
4,0	389,1	10,0	362,8	14,5	285

**Tabla 77.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 2 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E								
0,0	346,7	1,2	339,0	2,4	328,4	3,6	311,7	4,8	276,0
0,2	345,8	1,4	337,5	2,6	325,9	3,8	307,5	5,0	267,0
0,4	344,1	1,6	335,8	2,8	324,0	4,0	303,0	5,2	254,9
0,6	343,0	1,8	334,0	3,0	320,7	4,2	298,8	5,4	250,9
0,8	342,2	2,0	332,2	3,2	318,2	4,4	292,2	5,6	246,7
1,0	340,3	2,2	330,5	3,4	314,6	4,6	284,2	5,8	244,7

**Tabla 78.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	402,5	6,0	382,6	12,0	346,0
2,0	396,7	8,0	373,8	14,0	302,6
4,0	389,9	10,0	362,8	14,5	193,0

**Tabla 79.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	341,7	1,4	330,2	2,8	311,9	4,2	273,0
0,2	340,1	1,6	328,0	3,0	308,4	4,4	264,3
0,4	339,0	1,8	325,9	3,2	305,1	4,6	254,6
0,6	337,0	2,0	323,9	3,4	300,6	4,8	239,6
0,8	335,5	2,2	320,8	3,6	295,1	5,0	233,6
1,0	333,7	2,4	317,9	3,8	290,1	5,2	228,8
1,2	332,1	2,6	314,5	4,0	282,5	5,4	224,1

**Tabla 80.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	403,9	6,0	383,2	12,0	345,8
2,0	397,1	8,0	374,3	14,0	300,4
4,0	390,6	10,0	362,7	14,5	139,3

**Tabla 81.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-oxalato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	342,7	1,4	331,1	2,8	315,7	4,2	282,8
0,2	341,2	1,6	329,4	3,0	311,7	4,4	277,8
0,4	340,3	1,8	327,5	3,2	309,2	4,6	266,8

0,6	338,7	2,0	325,0	3,4	305,1	4,8	258,2
0,8	336,9	2,2	322,8	3,6	300,4	5,0	246,7
1,0	335,2	2,4	320,4	3,8	296,4	5,2	236,1
1,2	332,5	2,6	318,1	4,0	290,8	5,4	230,1
						5,6	227,3

**8.9 Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en NaCl 1,0 M a 25°C**

**Tabla 82.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	398,3	6,0	378,4	12,0	344
2,0	392,4	8,0	370,6	14,0	309,3
4,0	386,2	10,0	359,8	14,5	279,6

**Tabla 83.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	342,1	1,0	334,1	2,4	317,0	4,4	257,9
0,1	341,2	1,1	333,0	2,6	313,1	4,6	250,5
0,3	340,0	1,2	332,1	2,9	308,0	4,7	246,5
0,4	339,2	1,4	330,5	3,1	303,9	4,8	244,9
0,5	338,2	1,6	327,9	3,4	294,9	4,9	241,7
0,6	337,7	1,8	326,2	3,6	288,5	5,1	236,2
0,8	336,2	2,0	323,6	3,8	283,1	5,2	235,2
0,9	335,3	2,2	321,2	4,1	267,8	5,4	232,4
				4,3	260,2	5,5	230,6

**Tabla 84.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	402,7	6,0	382,8	12,0	347,6
2,0	396,2	8,0	374,3	14,0	312,4
4,0	389,6	10,0	363,9	14,5	283,8

**Tabla 85.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	344,9	1,6	331,5	3,0	310,4	4,3	269,8
0,2	344,0	1,8	328,8	3,1	307,9	4,4	264,2
0,4	342,5	2,0	326,9	3,2	305,6	4,6	256,8
0,6	340,8	2,2	324,2	3,3	303,2	4,7	253,4
0,8	339,2	2,4	321,9	3,5	298,8	4,8	248,2
1,0	337,5	2,5	320,1	3,6	293,6	5,0	243,2
1,1	336,4	2,6	318,3	3,7	289,8	5,2	239,4
1,2	335,9	2,7	316,1	3,9	284,3	5,3	237,6
1,3	334,9	2,8	314,4	4,0	278,8	5,5	234,1
1,4	333,5	2,9	311,6	4,1	276,6	5,6	232,7
						5,8	229,8

**Tabla 86.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 1 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	405,4	6,0	384,4	12,0	348,5
2,0	398,6	8,0	375,5	14,0	313,6
4,0	391,7	10,0	364,5	14,5	276,7

**Tabla 87.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 1 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	344,2	1,3	332,2	2,9	306,5	4,3	263,7
0,2	342,2	1,5	330,1	3,1	302,4	4,5	258,2
0,3	341,3	1,7	327,4	3,3	296,9	4,7	255,7
0,4	340,8	1,9	325,4	3,5	289,0	4,9	252,8
0,5	339,9	2,1	320,9	3,7	282,6	5,1	250,8
0,7	337,8	2,3	318,9	3,8	279,3	5,3	249,3
0,9	336,0	2,5	315,1	3,9	275,2		
1,1	334,2	2,7	310,5	4,1	269,6		

**Tabla 88.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 2 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	404,4	6,0	383,1	12,0	345,7
2,0	397,8	8,0	373,8	14,0	301,9
4,0	390,9	10,0	362,9	14,5	121,3

**Tabla 89.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 2 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	342,7	1,7	327,0	2,9	307,6	4,0	275,3
0,2	341,3	1,8	325,0	3,0	303,3	4,2	268,1
0,4	339,0	1,9	323,5	3,1	301,0	4,3	263,5
0,6	336,9	2,0	321,7	3,2	298,1	4,5	259,4
0,7	336,5	2,2	319,5	3,4	293,8	4,6	257,5
0,9	334,6	2,3	318,0	3,5	289,3	4,8	253,6
1,1	332,9	2,5	313,4	3,6	286,4	4,9	252,4
1,3	330,3	2,6	311,8	3,7	283,5	5,1	251,0
1,5	329,0	2,7	311,0	3,8	279,8		

**Tabla 90.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	406	6,0	385,9	12,0	350,7
2,0	399,7	8,0	377,1	14,0	319,2
4,0	393,2	10,0	365,7	14,5	291,3

**Tabla 91.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	337,2	1,2	324,1	2,7	291,6	4,2	251,8
0,2	335,8	1,4	320,2	2,9	285,9	4,4	247,8
0,4	333,5	1,6	316,9	3,1	281,2	4,6	244,0
0,6	330,7	1,8	312,9	3,3	274,4	4,8	240,0
0,8	328,2	2,0	308,6	3,5	269,0	5,0	237,9
1,0	325,9	2,3	307,7	3,7	265,5	5,2	234,9
		2,5	297,3	4,0	256,7	5,4	231,3

**Tabla 92.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	405,5	6,0	385,4	12,0	350
2,0	399,3	8,0	376,4	14,0	318,4
4,0	393	10,0	366,3	14,5	298,4

**Tabla 93.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-lactato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	339,0	2,9	288,7	2,7	294,8	4,0	256,7
0,2	336,7	1,6	317,4	3,0	285,5	4,2	252,3
0,4	334,5	1,8	314,1	3,2	280,5	4,5	246,6
0,6	332,4	2,0	310,5	3,4	273,7	4,6	244,0

0,8	330,5	2,2	305,8	3,6	269,2	4,8	240,2
1,0	326,8	2,4	301,4	3,7	266,2	5,0	231,1
1,2	324,5	2,5	298,1	3,8	262,7	5,2	234,4
1,4	321,5						

**8.10 Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en NaCl 1,0 M a 25°C**

**Tabla 94.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	403,9	6,0	383,7	12,0	349,6
2,0	397,7	8,0	375,6	14,0	313,6
4,0	391,1	10,0	364,8	14,5	291,4

**Tabla 95.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	327,0	1,0	312,2	2,2	288,0	3,2	261,7
0,2	324,0	1,1	311,0	2,4	283,0	3,4	257,3
0,3	323,6	1,3	308,0	2,5	279,9	3,6	252,2
0,5	320,4	1,4	305,4	2,6	277,3	3,8	247,0
0,6	318,9	1,5	303,1	2,7	274,3	4,0	241,6
0,7	317,1	1,7	299,8	2,9	270,3	4,2	238,2
0,9	314,4	1,8	297,1	3,0	267,0	4,4	235,6
		2,0	292,6	3,1	264,3	4,6	231,7

**Tabla 96.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	405,2	6,0	384,6	12,0	349,7
2,0	398,9	8,0	376,2	14,0	312,9
4,0	391,9	10,0	365,3	14,5	279,0

**Tabla 97.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	324,7	1,2	303,9	2,4	274,5	3,7	242,6
0,2	321,1	1,4	299,1	2,6	269,2	4,0	239,2
0,4	317,7	1,6	295,3	2,8	263,6	4,2	235,5
0,6	315,1	1,8	290,0	3,0	259,0	4,4	232,5
0,8	311,9	2,0	285,0	3,2	253,7		
1,0	307,1	2,2	279,8	3,4	249,2		

**Tabla 98.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 1 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	405,5	6,0	385,4	12,0	350,0
2,0	399,5	8,0	377,0	14,0	317,2
4,0	392,6	10,0	365,6	14,5	291,6

**Tabla 99.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 1 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	325,9	1,1	309,9	2,1	288,8	3,2	261,5
0,2	323,4	1,3	305,9	2,4	281,8	3,5	256,6
0,4	320,1	1,5	302,0	2,6	277,0	3,7	253,2
0,6	317,2	1,7	297,3	2,8	272,2	3,9	250,4
0,9	312,9	1,9	292,9	3,0	266,9	4,1	248,3

**Tabla 100.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 2 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	406,4	6,0	385,5	12,0	346,8
2,0	399,8	8,0	376,6	14,0	293,1
4,0	393,0	10,0	364,8	14,5	33,3

**Tabla 101.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 2 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	320,9	0,8	307,4	1,8	285,5	2,8	265,5
0,2	316,9	1,0	303,8	2,0	280,8	3,0	260,5
0,4	314,5	1,2	298,6	2,1	281,2	3,2	256,8
0,6	310,3	1,4	295,1	2,4	275,2	3,4	254,9
		1,6	290,4	2,6	269,2	3,6	252,5

**Tabla 102.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	406,7	6,0	385,7	12,0	349,9
2,0	400,2	8,0	377,2	14,0	314,1
4,0	393,2	10,0	366,8	14,5	273,1

**Tabla 103.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	276,8	0,8	261,1	1,5	248,3	2,0	237,7
0,2	272,9	0,9	260,0	1,6	246,4	2,1	237,7
0,3	270,5	1,1	256,0	1,7	245,3	2,2	236,4
0,4	268,3	1,2	253,7	1,8	243,4	2,4	234,1
0,5	266,2	1,4	250,7	1,9	239,6	2,5	231,5
0,6	264,2						
0,7	262,2						

**Tabla 104.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	406,9	6,0	386,1	12,0	349,2
2,0	400,6	8,0	377,3	14,0	313,2
4,0	393,4	10,0	366,4	14,5	273,5

**Tabla 105.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-citrato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	275,2	0,6	263,8	1,3	252,2	1,8	243,1
0,1	273,4	0,7	262,5	1,4	249,7	1,9	241,6
0,2	271,1	0,8	261,0	1,5	248,0	2,1	238,6
0,3	269,3	1,0	257,3	1,6	246,4	2,3	235,5
0,4	267,7	1,1	255,0	1,7	244,9	2,4	233,9
0,5	266,7						

**8.11 Tablas de datos para la determinación de la constante de estabilidad de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en NaCl 1,0 M a 25°C**

**Tabla 106.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	407,9	6,0	386,2	12,0	348,6
2,0	401,2	8,0	377,6	14,0	304,7
4,0	394,0	10,0	365,9	14,5	146,6

**Tabla 107.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	331,7	0,8	319,7	1,6	300,4	2,2	266,6
0,2	329,9	0,9	317,2	1,7	295,6	2,3	258,4
0,3	327,9	1,0	315,1	1,8	290,0	2,4	254,6
0,4	326,2	1,2	311,6	1,9	285,8	2,5	250,6
0,5	324,6	1,3	308,8	2,0	279,3	2,6	246,5
0,6	323,3	1,4	305,9	2,1	270,0		

**Tabla 108.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	407,6	6,0	386,3	12,0	348,5
2,0	400,8	8,0	377,4	14,0	301,1
4,0	393,9	10,0	365,9	14,5	112,8

**Tabla 109.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	329,7	0,9	314,2	1,6	292,2	2,2	256,2
0,1	328,0	1,0	311,1	1,7	286,5	2,3	251,7
0,2	326,7	1,1	310,7	1,8	281,9	2,4	247,5
0,3	325,1	1,2	308,2	2,0	269,8	2,5	245,7
0,5	322,5	1,3	304,4	2,1	259,4	2,7	241,7
0,7	318,6	1,5	297,7				

**Tabla 110.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 1 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	399,0	6,0	379,3	12,0	343,3
2,0	393,2	8,0	370,8	14,0	304,0
4,0	386,9	10,0	359,2	14,5	252,4

**Tabla 111.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 1 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	322,7	0,7	311,7	1,4	298,6	2,1	268,5
0,1	321,2	0,8	310,9	1,5	293,9	2,2	261,8
0,2	320,1	0,9	308,1	1,6	291,0	2,3	257,9
0,3	318,6	1,1	304,7	1,7	288,2	2,4	256,2
0,4	317,0	1,2	302,1	1,8	283,7	2,5	253,1
0,5	315,5	1,3	299,5	2,0	274,9	2,6	251,3
						2,7	249,7

**Tabla 112.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 2 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	400,4	6,0	380,6	12,0	346,3
2,0	394,5	8,0	372,1	14,0	313,1
4,0	387,7	10,0	361,7	14,5	286,3

**Tabla 113.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 2 de la relación  $R=1:2:1$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	326,9	0,7	317,2	1,5	302,1	2,3	269,8
0,1	325,7	0,9	314,2	1,6	299,1	2,4	263,3
0,2	324,4	1,0	312,6	1,7	297,4	2,6	256,6
0,3	323,8	1,1	311,7	1,8	292,3	2,7	254,2
0,4	321,5	1,2	308,2	2,0	286,6	2,8	251,9
0,5	320,9	1,3	306,9	2,1	280,2	2,9	250,5
0,6	318,9	1,4	303,3	2,2	277,4	3,0	248,9

**Tabla 114.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	401,2	6,0	380,6	12,0	345,7
2,0	395,3	8,0	372,2	14,0	309,7
4,0	388,5	10,0	361,8	14,5	280,6

**Tabla 115.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 1 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	338,7	1,3	329,7	2,9	312,6	4,4	267,1
0,1	337,7	1,5	328,0	3,0	310,1	4,5	261,7
0,2	337,2	1,6	327,5	3,2	307,3	4,7	249,7
0,4	335,9	1,8	325,7	3,4	303,7	4,8	245,9
0,5	335,7	1,9	324,7	3,6	298,6	4,9	241,9

0,7	334,2	2,1	322,5	3,8	293,7	5,0	238,5
0,9	332,4	2,3	320,9	4,0	285,8	5,2	234,4
1,0	331,9	2,5	317,9	4,2	278,1	5,3	231,7
1,2	330,5	2,7	314,9	4,3	273,7	5,4	229,9

**Tabla 116.** Volúmenes de NaOH y valores de E utilizados para calcular los valores de  $E_0$  y J, para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	402,7	6,0	382,4	12,0	344,5
2,0	396,6	8,0	373,1	14,0	303,8
4,0	389,8	10,0	362,0	14,5	231,4

**Tabla 117.** Datos experimentales de la titulación potenciométrica para el sistema  $H^+$ -Ni(II)-8-hidroxiquinolina-fosfato en la determinación 2 de la relación  $R=1:1:2$

$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E	$V_{NaOH}$	E
0,0	337,8	1,6	325,3	3,2	302,3	4,5	248,4
0,2	336,5	1,8	323,7	3,4	296,9	4,7	241,8
0,4	335,0	2,0	321,7	3,5	296,0	4,8	240,4
0,6	333,7	2,2	319,1	3,7	290,0	4,9	236,0
0,8	332,4	2,4	316,6	3,9	282,5	5,0	234,9
1,0	330,1	2,6	314,4	4,1	272,8	5,1	231,7
1,2	329,0	2,8	309,7	4,3	260,7		
1,4	327,4	3,0	306,1	4,4	253,3		